



**TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
WIEN**

Vienna University of Technology

Diplomarbeit

Auslegung eines Metallhydrid-Wirbelschichtreaktors  
zur Speicherung von Wasserstoff und Durchführung  
einer Wirtschaftlichkeitsanalyse

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines

Diplom-Ingenieurs

unter der Leitung von

Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Andreas WERNER

Institut für Energietechnik und Thermodynamik  
eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für

Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

**Tibelya GÜNEY**

**0826934 (066 482)**

**Carminweg 17**

**1210 Wien**

Wien, Jänner 2016

---

Tibelya Güney

## Danksagung

Mein größter Dank gilt Herrn Prof. Andreas Werner, der immer überaus freundlich und bemüht war, ein offenes Ohr für Fragen hatte und mich durch diese lehrreiche Zeit immer voller Motivation betreut hat. Außerdem gilt mein Dank Herrn Prof. Haider, für die Möglichkeit an diesem Institut meine Arbeit zu schreiben.

Des Weiteren gilt mein persönlicher Dank meinen Eltern und meinen Brüdern und meiner guten Freundin Bettina, welche mich stets in jeder erdenklichen Art unterstützt und ermutigt haben. Insbesondere war mir mein Freund Johannes eine große Stütze, weil er immer für mich da war und mir mit seiner Meinung eine große Hilfe gewesen ist.

## Kurzfassung

Zur Verbreitung von erneuerbaren Energien sind effiziente Energiespeicher aufgrund der zeitlichen und auslastungsbezogenen Leistungsschwankungen unumgänglich. Energiespeicher gibt es in zahlreichen Formen und es wird immer an neuen Ansätzen geforscht. In dieser Arbeit liegt der Schwerpunkt auf der Energiespeicherung in Form von Wasserstoff. Dabei wird Energie durch eine Elektrolyse in Wasserstoff umgewandelt und dieser anschließend gespeichert.

Zwei Konzepte bei denen Wasserstoff als zentrales Medium im Fokus der Gas- und Energieversorgung steht, werden vorgestellt: Hydrogen Economy und Power-to-Gas. Anschließend werden sowohl die verschiedenen Möglichkeiten zur Speicherung von Wasserstoff - mit Schwerpunkt Metallhydridspeicher - behandelt, als auch gegenwärtige Produktions- und Einsatzmöglichkeiten weltweit. Ein Anwendungsfall von Wasserstoff in Österreich, das Haubenglühn, wird dazu herangezogen und genauer betrachtet.

Um die Machbarkeit zu demonstrieren, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Metallhydrid Wasserstoff Speichersystem geplant. Dazu wurde eine Versuchsanlage, die die überschüssige Energie einer Windkraftanlage mittels Elektrolyse in Wasserstoff umwandelt und diesen anschließend in einem Metallhydridspeicher einspeichert. Die Versuchsanlage wurde mit den notwendigen Komponenten für den Speichervorgang geplant und ausgelegt. Zusätzlich wurde das Speichersystem als Investitionsanlage betrachtet und mithilfe von statischer und dynamischer Investitionsrechnung bewertet. Die verwendeten statischen Verfahren sind die Kostenvergleichs-, Gewinnvergleichs-, Amortisations- und Rentabilitätsvergleichsrechnung. Die dynamischen Verfahren sind die Kapitalwert-, interner Zinsfuß, Annuitätenmethode und die dynamische Amortisationsrechnung.

## Abstract

For the dissemination of renewable energy efficient energy storage is necessary due to the time and workload-related performance variations. Energy storage solutions are available in numerous forms and there is already research done on new approaches. In this work however the emphasis is on the energy storage in the form of hydrogen. Thereby energy is converted by electrolysis into hydrogen and is subsequently saved.

Two concepts in which hydrogen acts as a central medium of gas and power supply are presented: Hydrogen Economy and power to gas. Subsequently, both the various ways of storing hydrogen - with a focus on metal hydride - as well as current production and application possibilities worldwide will be discussed. For this purpose one application of hydrogen in Austria, the batch annealing is considered in more detail.

To demonstrate the feasibility a metal hydride hydrogen storage system was planned in this thesis. For this purpose, a pilot plant that converts the excess energy of a wind turbine into hydrogen by electrolysis and stores it in a metal hydride storage. The pilot plant was planned and designed with the necessary components for the storage operation. In addition, the storage system has been considered as an investment facility and assessed using static and dynamic investment calculation. The static methods used are the cost comparison, profit comparison, amortization and profitability comparison calculation. The dynamic processes are the net present value, internal rate of return, annuity and the dynamic amortization calculation.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Konzepte der Wasserstoffwirtschaft - Moderne Energiesysteme</b>	<b>7</b>
2.1	Hydrogen Economy - Wasserstoffwirtschaft . . . . .	7
2.2	Power-to-Gas . . . . .	8
2.3	Sloweniens Herangehensweise in der Wasserstoffwirtschaft - ein nationaler Ansatz . . . . .	15
<b>3</b>	<b>H<sub>2</sub>-Speicherung in Metallhydriden</b>	<b>17</b>
3.1	Wasserstoffeigenschaften . . . . .	17
3.2	Wasserstoffspeicherung . . . . .	19
3.3	Historische Erstanwendung . . . . .	30
3.4	Metallhydridmaterialien . . . . .	30
3.5	Geometrische Formgebung der Materialien . . . . .	36
3.6	Tankformen . . . . .	36
<b>4</b>	<b>Branchenscreening / Systemanalyse</b>	<b>39</b>
4.1	Wasserstoffproduktion . . . . .	39
4.2	Wasserstoffeinsatz . . . . .	43
4.3	Beispiel Haubenglühen . . . . .	47
<b>5</b>	<b>Wirtschaftlichkeitsanalyse</b>	<b>51</b>
5.1	Auslegung . . . . .	53
5.2	Analyse . . . . .	64

**6 Zusammenfassung**

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Hydrogen Economy - Das Schema einer Wasserstoffwirtschaft . . . . .	7
2.2	Schematische Darstellung der Hauptkomponenten einer Power-to-Gas Anlage [43] . . . . .	10
2.3	Überblick der CO <sub>2</sub> -Quellen und ihren Beitrag basierend auf [14] . . . . .	11
2.4	Ausgesuchte CO <sub>2</sub> Emissionen für Österreich im Jahr 2013. Die Größe der Kugel verweist auf die Menge der Emission und die Zahl in Klammer auf die Anzahl der jeweiligen Anlagen [48] . . . . .	12
2.5	Installierte Windkraftanlagen von e-control Austria [56] und CO <sub>2</sub> Quellen für potentielle PtG Einsätze [48] . . . . .	13
3.1	Phasendiagramm für Wasserstoff [38] . . . . .	18
3.2	Ablauf der Metallhydrid-Reaktion in einem Druck-Zusammensetzung-Diagramm für eine bestimmte Temperatur, [25] . . . . .	27
3.3	Verschiedene Reaktionen zwischen Wasserstoff und Metall [29] . . . . .	27
3.4	(a) Das Gewicht des Tanks aufgetragen über dem Volumen [46] und (b) Die gravimetrische und volumetrische Energiedichte [6] . . . . .	29
3.5	Periodensystem der Elementwasserstoffe [58] . . . . .	30
3.6	Wasserstoffzufuhr bei ebenen und zylindrischen Tanks [41] . . . . .	36
4.1	Gegenüberstellung von (a) der Produktion und (b) dem Verbrauch von Wasserstoff [17] . . . . .	39
4.2	Die Produktionsmethoden von Wasserstoff [15] . . . . .	41
4.3	(a) Bruttoinlandsverbrauch und (b) inländische Energieerzeugung von Österreich [2] . . . . .	45
4.4	Lastprofil von Erneuerbaren Energieträgern in Österreich [34] . . . . .	46

4.5	Vergleich von 4 Speicherszenarien [36] . . . . .	46
4.6	Anlagenschaltbild eines Metallhydridspeichers mit Kopplung an ein Fernwärmesetz . . . . .	46
4.7	(a) Schematische Darstellung eines Haubenglühofens und angebrachte Thermoelemente (1-4) [50] und (b) Wärmetransport beim Haubenglühen während des Heizens [50] . . . . .	48
4.8	Unterschiedliche Hüllen des Haubenglühofens [44] . . . . .	48
4.9	Ein Flussdiagramm vom Funktionsprinzip des H <sub>2</sub> -Recyclings [23] . . . . .	49
4.10	MARS Reinigungsanlage [23] . . . . .	49
5.1	Schnittstellen eines Metallhydridreaktors . . . . .	53
5.2	Wärme-, Wasserstoff- und Fluidströme in einem Metallhydridspeicher [57] .	55
5.3	Temperaturverlauf beider Wärmeübertragungsfluide [30] . . . . .	64
5.4	Marktpreis in Abhängigkeit von dem Jahresumsatz . . . . .	75
5.5	Marktpreis in Abhängigkeit von den Betriebsstunden . . . . .	75
5.6	Marktpreis in Abhängigkeit von der Auslastung . . . . .	75
5.7	Kostenverteilung für einen Jahresumsatz von 4800 MWh . . . . .	76

# Tabellenverzeichnis

2.1	Energiespeichertechnologien [40] . . . . .	9
2.2	Wichtigsten Anlagen bzgl. PtG und die erreichbare Elektrizität und Methanproduktion in Österreich 2013 [48] . . . . .	12
3.1	Eigenschaften von Wasserstoff vgl [37] . . . . .	18
3.2	Volumetrische und gravimetrische Energiedichten von verschiedenen Treibstoffen vgl [37] . . . . .	19
3.3	Speichermethoden von Wasserstoff und ihre Speichereigenschaften [24] . . .	29
3.4	Die wichtigsten Familien von Hydriden aus intermetallischen Verbindungen [62] bzw. [24] . . . . .	32
4.1	Firmen mit Wasserstoffeinsatz . . . . .	44
5.1	Abmessungen des Reaktors . . . . .	56
5.2	Stoffkonstanten für Hydralloy [16] [55] [26] . . . . .	57
5.3	Berechnete Werte für Hydralloy . . . . .	59
5.4	Finanzwirtschaftliche Begriffe [32] . . . . .	70
5.5	Möglichkeiten des Kapitalwertes [32] . . . . .	71

## Formelzeichen

Zeichen	Einheit	Bedeutung
$a$	€	jährliche Auszahlungen
$a_0$	€	Anschaffungskosten, Investitionskosten
$A$	m <sup>2</sup>	Fläche des Wärmetauschers
$AK$	€	Anschaffungskosten
$Ar$	-	Archimedes-Zahl
$A_{QR}$	m <sup>2</sup>	Querschnittsfläche des halben WT-Rohres
$c_{max}$	Gew. %	maximale Wasserstoffkapazität in MeH
$c_{p,H_2}$	kJ/(kgK)	spezifische Wärmekapazität Wasserstoff
$c_{p,W}$	kJ/(kgK)	spezifische Wärmekapazität Wasser
$d_{ae}$	m	äquivalenten Rohrdurchmesser
$d_P$	m	Durchmesser der Partikel
$d_R$	m	Reaktordurchmesser
$d_{WT}$	m	Durchmesser der WT Rohre
$e$	€	jährliche Einzahlungen
$\Delta_R h_{Abs}$	kJ/kg	Reaktionsenthalpie pro kg
$\Delta_R h_{Des}$	kJ/kg	Reaktionsenthalpie pro kg
$\Delta_R H_{Abs}$	kJ	Reaktionsenthalpie, Absorption
$\Delta_R H_{Des}$	kJ	Reaktionsenthalpie, Desorption
$h_B$	m	Höhe des Bettes in der Ruhelage
$h_R$	m	Reaktorhöhe
$h_{WT}$	m	Höhe der Wärmetauscherrohre
$H_{H_2}$	MJ/kg	Heizwert H <sub>2</sub>
$\Delta_R H_{Abs}$	kJ/molH <sub>2</sub>	Reaktionsenthalpie, Absorption
$\Delta_R H_{Des}$	kJ/molH <sub>2</sub>	Reaktionsenthalpie, Desorption
$k$	W/(m <sup>2</sup> K)	Kosten des Metallhydrids
$K_a$	MWh	Kapazität des MeH-Speichers (Annahme)
$K_0$	€	Kapitalwert
$K_{MeH}$	€	Kosten des Metallhydrids
$K_R$	€	Kosten des Reaktors
$l$	m	Länge der WT-Rohre
$L$	€	Restwert
$m_{H_2}$	kg	Masse Wasserstoff

(wird fortgesetzt)

Zeichen	Einheit	Bedeutung
$\dot{m}_H$	kg/s	Massenstrom der Pumpe Heizkreislauf
$\dot{m}_K$	kg/s	Massenstrom der Pumpe Kühlkreislauf
$m_{H2}$	kg	Masse des Wasserstoffs im Speicher
$m_{H2a}$	kg	Masse des Wasserstoffs in einem Jahr
$m_{MeH}$	kg	Masse des Metallhydrids
$\dot{m}_{H2}$	kg/s	Massenstrom Wasserstoff
$m_R$	kg	Masse des Reaktors
$m_{WT}$	kg	Masse des Wärmetauschers
$M_{m_{H2}}$	kg/mol	Molmasse H <sub>2</sub>
n	Jahre	Nutzungsdauer
N	-	Windungen
$p_{MeH}$	€/kg	spezifischer Metallhydridpreis
$P_R$	MWh	Speicherbare Energie
$\Delta p_{RH}$	Pa	Druckverlust für den Heizkreislauf
$\Delta p_{RK}$	Pa	Druckverlust für den Kühlkreislauf
$P_{\ddot{u}}$	MWh	Überschussstrom aus der Windkraftanlage
p	%	Zinssatz
$p_S$	€/kg	spezifischer Stahlpreis
$\Delta p_D$	Pa	Druckverlust Düsenboden
$\Delta p_{ges}$	Pa	Druckverlust gesamt
$\Delta P_{WS}$	Pa	Druckverlust Wirbelschicht
q	-	Aufzinsungsfaktor
$\dot{Q}_{Abs}$	kW	Wärme die frei wird bei Abs
$\dot{Q}_{Des}$	kW	Wärme die gebraucht wird bei Des
$R_{H2}$	J/(kgK)	Spezifische Gaskonstante H <sub>2</sub>
$Re_K$	-	Reynoldszahl Kühlkreislauf
$Re_H$	-	Reynoldszahl Heizkreislauf
$s_R$	m	Wandstärke des Reaktors
$s_{WT}$	m	Wandstärke der WT Rohre
$t_{Abs}$	h	Ladezeit
$t_{Des}$	h	Entladezeit
u	m/s	gewählte Geschwindigkeit
$U_L$	m/s	Lockerungsgeschwindigkeit
$u_R$	m	Umfang des halben WT-Rohres

(wird fortgesetzt)

Zeichen	Einheit	Bedeutung
$v_H$	m/s	Rohrgeschwindigkeit Heizkreislauf
$v_K$	m/s	Rohrgeschwindigkeit Kühlkreislauf
$\dot{V}_{H2}$	m <sup>3</sup> /h	zugeführter Volumenstrom zum Speicher
$V_U$	m <sup>3</sup> /h	umlaufender Volumenstrom im Speicher
$V_Z$	m <sup>3</sup> /h	zugeführter Volumenstrom zum Speicher
$V_B$	m <sup>3</sup>	Volumen Metallhydrid Festbett
$\dot{V}_H$	m <sup>3</sup> /h	Volumenstrom der Pumpe Heizkreislauf
$\dot{V}_K$	m <sup>3</sup> /h	Volumenstrom der Pumpe Kühlkreislauf
$V_{ges}$	m <sup>3</sup> /s	gesamter Volumenstrom durch Gebläse
$W_G$	W	Leistung Gebläse
$W_P$	W	Leistung Pumpe

Symbol	Maßeinheit	Physikalische Größe
$\epsilon$	-	Porosität der Partikel
$\eta_{El}$	-	Wirkungsgrad Elektrolyse
$\lambda_K$	-	Rohrreibungszahl Kühlkreislauf
$\lambda_H$	-	Rohrreibungszahl Heizkreislauf
$\nu_H$	m <sup>2</sup> /s	kinematische Viskosität Heizkreislauf
$\nu_K$	m <sup>2</sup> /s	kinematische Viskosität Kühlkreislauf
$\rho_{Me}$	kg/m <sup>3</sup>	Dichte Metall
$\rho_{MeH}$	kg/m <sup>3</sup>	Dichte MeH
$\rho_{Schütt}$	kg/m <sup>3</sup>	Maximale Schüttdichte
$\zeta$	-	Druckverlustbeiwert

# Kapitel 1

## Einleitung

Der weltweite Energieverbrauch wird heute immernoch größtenteils aus fossilen Energien gedeckt. Diese bringen viele Nachteile mit sich. Einerseits ist die Begrenztheit der Ressourcen zu berücksichtigen. Andererseits wird die Kehrseite, die mit der Verwendung einhergeht, immer spürbarer. Das wird deutlich durch Erscheinungen wie Treibhauseffekt, Umweltverschmutzung, globale Erwärmung, Umweltkatastrophen, Emissionen, politische Konflikte, usw.. Ein Schritt in die richtige Richtung ist die Verbreitung von erneuerbaren Energien und die Reduzierung der Verwendung von fossilen Brennstoffen.

In der letzten Zeit zeigt sich immer mehr ein Trend zur Entwicklung von erneuerbaren Energien. Ob Wind- oder Solarkraft solche schwankungsanfälligen Energien brauchen Energiespeicher. Es gibt verschiedene Arten der Energiespeicherung, wie z. B. auf mechanische, elektromagnetische oder elektrochemische Weise. Für diese Arbeit ist die elektrochemische Speicherung relevant und zwar mit Hilfe von Wasserstoff. Erneuerbare Energie produziert mittels Elektrolyse Wasserstoff, der dann langfristig gespeichert werden kann.

Wasserstoff ist eine saubere Alternative zu den fossilen Brennstoffen. Er kann in einer Brennstoffzelle oder einer Verbrennungsreaktion leicht in elektrische oder mechanische Energie umgewandelt werden. Dabei reagiert der Wasserstoff mit dem Sauerstoff und es entsteht Energie und als Nebenprodukt Wasser, unabhängig vom Verwendungszweck. Er kann für diverse Anwendungen genutzt werden, wie Turbinen, Verbrennungsmotoren, Brennstoffzellen oder er kann auch anderen Brennstoffen beigemischt werden. Wasserstoff ist ein Gas mit einer hohen Energiedichte pro Masse aber einer niedrigen Energiedichte pro Volumen. Er hat gute Transport- und Speichereigenschaften und verursacht keine schädlichen Emissionen. Durch die Elektrolyse kann er unabhängig vom Ort überall auf der Welt hergestellt werden.

Ist der Wasserstoff hergestellt, braucht es Möglichkeiten zur Speicherung. Die verbreitets-

ten Arten ihn zu speichern sind im Folgenden angeführt:

- Druckgasspeicherung
- Flüssiggasspeicherung
- Adsorptionsspeicherung
- Metallhydridspeicherung
- Graphitnanospeicherung
- Chemische Wasserstoffspeicherung usw.

Es soll weiters vorrangig die Metallhydridspeicherung behandelt werden. Wasserstoff ist gut löslich in Übergangsmetallen und Metallen Seltener Erden, Nanokristallinen und amorphen Metallen und bildet damit Metallhydride. Das US Department für Energie (DOE) hat das Ziel eine reversible Wasserstoffkapazität von 6,5 Gew.% zu erreichen.

Metallhydride haben eine Reihe von Vorteilen gegenüber herkömmlichen Speichervarianten, wie die hohe volumetrische Dichte. Außerdem von Vorteil gegenüber ihren größten Konkurrenten, der gasförmigen und flüssigen Speicherung, ist der Gebrauch bei moderaten Druck- und Temperaturbedingungen.

Zu den Nachteilen gehören die relativ lange Lade- und Entladedauer, ihr hoher Preis, ihre Anfälligkeit gegen Verunreinigungen und ihre geringe gravimetrische Kapazität. Ungünstig an dieser Art von Speicher sind auch die Dimensionen. Durch die hohe Dichte des Metalls werden die Abmessungen für gängige Wasserstoffmengen sehr groß. Verglichen mit der gasförmigen oder flüssigen Speicherung die in Drucktanks erfolgt, ist das ein wesentlicher Nachteil. In der stationären Anwendung ja noch zu vernachlässigen ist das vor allem in der mobilen Anwendung ein Hindernis für den verbreiteten Einsatz.

Der Lade- und Entladevorgang von dem Metallhydridspeicher hängt vor allem vom Wärmetransport, Massentransport und von der kinetischen Reaktion des Metallhydrids ab. Das Wissen über diese Vorgänge spielt eine große Rolle bei der Auslegung des Tanks.

Eine wichtige Rolle spielen auch die Kosten bei der Speicherung. Vergleicht man die verschiedenen Arten, wird klar, dass beim Metallhydrid weniger Kosten bei der Verarbeitung des Wasserstoffs anfallen. Der Wasserstoff muss weder auf hohe Drücke verdichtet noch auf tiefste Temperaturen abgekühlt werden um ihn zu speichern, was eine Menge Energie spart. Außerdem sind die Speichertanks von flüssiger und gasförmiger Speicherung ebenfalls nicht ganz unkompliziert. Die Druckgastanks und in weiterer Folge auch die

Hochdrucktanks müssen enormen Drücken standhalten. Der flüssige Wasserstoff wird in aufwändigen Tanksystemen gespeichert, die die Abdampfverluste eingrenzen müssen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zum Thema Wasserstoffspeicherung in Metallhydriden mehrere Teilgebiete behandelt.

Anhand der Eigenschaften von Metallhydriden soll diskutiert werden ob sie geeignete Wasserstoffspeicher sind. Ist eine Wasserstoffgesellschaft (Hydrogen Economy) mit den vorgestellten Ansätzen wie Power-to-gas möglich. Ist die Investition einer ausgelegten Metallhydridspeicheranlage wirtschaftlich.

# Kapitel 2

## Konzepte der Wasserstoffwirtschaft - Moderne Energiesysteme

### 2.1 Hydrogen Economy - Wasserstoffwirtschaft

#### Geschichte

Am 3. Februar 1970 in einem Meeting bei General Motors, nachdem bei einem Brainstorming zur Energieversorgung mehrmals der Begriff Wasserstoff fiel, kam das erste Mal der Ausdruck Hydrogen Economy von Neal Triner vor. Die Idee einer Gesellschaft deren Energiewirtschaft ausschließlich auf Wasserstoff basiert, gab es grundsätzlich auch schon vorher, aber der Begriff Hydrogen Economy brachte dem Thema mehr Aufmerksamkeit. [18]

Mehrere Abhandlungen sind zu diesem Thema entstanden, u.a. eine wo die kritische Distanz berechnet wurde, ab der es sich lohnt Wasserstoff mit Pipelines zu verschicken.

#### Grundkonzept

Wie bereits erwähnt, basiert das ursprüngliche Konzept darauf Wasserstoff zentral herzustellen und dann mittels Pipelines an Städte zu verteilen, wie in Abbildung 2.1 zu erkennen ist. Hydrogen Economy im Allgemeinen beschreibt eine Gesellschaft, die aus erneuerbaren Energien versorgt wird und in der Wasserstoff neben Elektrizität die elementaren Energieüberträger sind und Wasserstoff und Batterien die Energiespeicher. Viele Länder haben schon begonnen in diese Richtung zu denken und investieren in kleinere und größere Projekte. Ein anderer Ansatz ist die Produktion dezentral zu errichten um

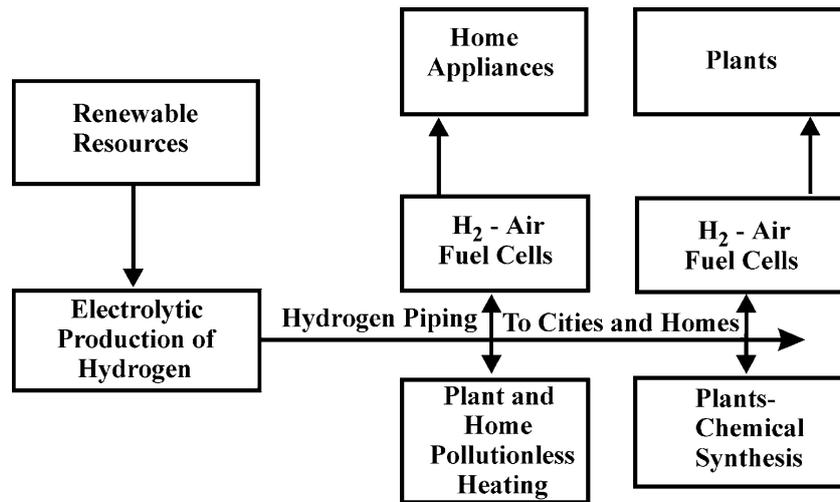


Bild 2.1: Hydrogen Economy - Das Schema einer Wasserstoffwirtschaft

unnötig lange Pipelines zu vermeiden, wie in [12] gezeigt wird. Eine Voraussetzung für Hydrogen Economy sind günstige Produktionsmöglichkeiten von Wasserstoff. Nur so wird es möglich konkurrenzfähig mit fossilen Brennstoffen zu sein. Es existieren viele Studien, in denen Szenarien und Prognosen darstellen, wie die zukünftige Energieversorgung aus regenerativen Energien aufgebaut sein soll. Die meisten haben gemeinsam, dass viele Investitionsmittel in die Infrastruktur notwendig sind.

Kritiker bemängeln die Tatsache, dass z. B. im Falle der Verwendung einer Brennstoffzelle zweimal elektrische Energie erzeugt werden muss und die daher bei jedem Umwandlungsschritt auftretenden Verluste. Der offensichtliche Vorteil liegt in der Verdrängung von Kernenergie und fossilen Brennstoffen. Ein derzeit noch geringer Wirkungsgrad lässt sich in Kauf nehmen im Gegenzug für eine nicht erschöpfbare Ressource. Wirkungsgradsteigerungen in allen Stufen des Wasserstoffzyklus sind im Fokus der Forschungen weltweit. [24]

## 2.2 Power-to-Gas

Power-to-Gas (PtG oder P2G) ist ein Konzept in dem Energie in die gasförmigen, chemischen Speichermedien Wasserstoff H<sub>2</sub> und Methan CH<sub>4</sub> umgewandelt wird, um sie langfristig und im großen Maßstab speichern zu können. PtG ist mit vielen Anlagenarten kombinierbar, aber vor allem für schwankungsstarke Energieformen, wie Solar- und Windkraftanlagen, ist PtG von großer Bedeutung. Bei wachsendem Anteil dieser Energien sind neben Verteilernetzwerken mit hoher Kapazität eben auch Energiespeichersysteme unerlässlich, die bei Überschuss oder Knappheit Einsatz finden. Sie können dort helfen wo kein

gleichmäßiges Leistungslevel möglich ist, denn ein intelligentes Netz muss in der Lage sein solche Schwankungen regulieren zu können. Insgesamt sollen sie zur Netzstabilisierung und zur langfristigen, autarken Speicherung von Energie beitragen. [40] [33]

In Tabelle 2.1 sind einige Energiespeicher und ihre Wirkungsgrade, Kapazität und Speicherzeit zum Vergleich mit PtG Anlagen angeführt. Es zeigt sich, dass PtG zwar nicht die höchsten Wirkungsgrade erreicht, aber durchaus eine konkurrenzfähige Alternative ist. Vor allem im Bereich der Speicherkapazität liegt es relativ weit vorne und ist vergleichbar mit kleinen Pumpspeicherkraftwerken. Auch die Speicherdauer ist flexibel und reicht von Minuten bis zu Monaten.

Tabelle 2.1: Energiespeichertechnologien [40]

Technology	Efficiency	Capacity in MW	Time Scale
Pumped hydro storage	70-85 %	1-5000	Hours-months
Li-Ion battery pack	80-90 %	0,1-50	Minutes-days
Lead acid battery	70-80 %	0,05-40	Minutes-days
Power-to-Gas to Electricity	30-75 %	0,01-1000	Minutes-months
Power-to-Gas	50-75 %	0,01-1000	Minutes-months
Compressed air	70-75 %	50-300	Hours-months
Vanadium redox battery	65-85 %	0,2-10	Hours-months
Sodium sulfur (NaS) battery	75-85 %	0,05-34	Seconds-hours
Nickel cadmium (NiCd) battery	65-75 %	45	Minutes-days
Flywheel	85-95 %	0,1-20	Seconds-minutes

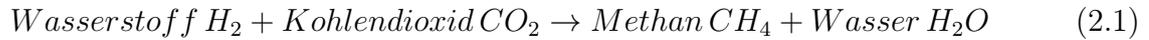
## Funktionsweise

Abbildung 2.2 zeigt eine Darstellung einer Power-to-Gas Anlage mit all ihren Schnittstellen.

Um eine PtG Anlage zu betreiben, ist zunächst ein Energielieferant notwendig. Das kann mit erneuerbaren Energiequellen, konventionellen Energiequellen, Netzkopplung, Industrieanlagen (auch wegen CO<sub>2</sub> Verfügbarkeit), Überschussenergie aus dem Netz, usw. erfüllt werden.

Im ersten Schritt treibt die Energiequelle eine Elektrolyse an. Dort wird Wasser unter Wärmeabgabe in seine Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt. Der Sauerstoff kann entweder in die Atmosphäre freigesetzt oder für industrielle Zwecke verwendet werden. Der Wasserstoff stellt praktisch das erste Produkt des Prozesses dar und kann nun als Zugabe zum Erdgas im Erdgasnetz verteilt bzw. gespeichert, oder in der Mobilität und Industrie genutzt werden. Jedoch ist der Anwendungsbereich von Wasserstoff in manchen Gebieten begrenzt. Auch die Zugabe ins Erdgasnetz ist mit einem Maximalanteil begrenzt.

Im nächsten Schritt folgt die Methanisierung, die in der Reaktionsgleichung 2.1 dargestellt ist:



Für diesen Prozess ist Kohlendioxid notwendig, das aus industriellen Anwendungen oder fossilen Kraftwerken oder direkt aus der Umgebungsluft bzw. dem Meer beschafft werden kann. Methan kann nun für verschiedene Anwendungsbereiche eingesetzt werden, wie z. B. Mobilität, Industrie, Kraftwerke oder als Heizmittel. Der Vorteil des Methans ist seine vielseitige Verwendbarkeit, bereits vorhandene Einsatzmöglichkeiten und die Ähnlichkeit zu Erdgas (dessen Hauptkomponente es ja ist).

Diese Prozesse ermöglichen eine langfristige Speicherung von regenerativen Energien. Zusammengefasst können beide hergestellten Gase nun entweder ins Gasnetz eingespeist, gespeichert, verbraucht oder rückverstromt werden, wie in Abbildung 2.2 zu erkennen.

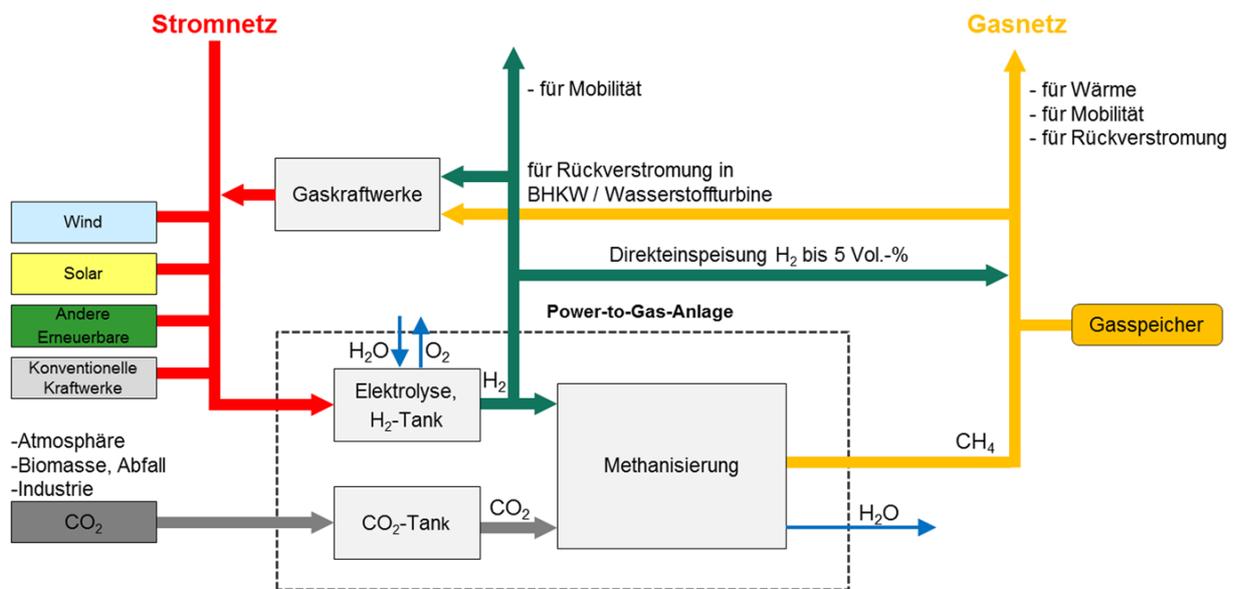


Bild 2.2: Schematische Darstellung der Hauptkomponenten einer Power-to-Gas Anlage [43]

Betrachtet man Abbildung 2.2, ergeben sich für die PtG-Anlage, je nachdem welchen Weg sie durchläuft, unterschiedliche Wirkungsgrade. Die Prozesse lassen sich zusammenfassen zu [40]:

- Strom zu Gas (Wirkungsgrad  $H_2$ : 54-77 %;  $CH_4$ : 49-65 %)
- Strom zu Gas zu Strom (Wirkungsgrad  $H_2$ : 34-44 %;  $CH_4$ : 30-38 %)

- Strom zu Gas mit Kraft-Wärme-Kopplung (Wirkungsgrad  $H_2$ : 48-62 %;  $CH_4$ : 43-54 %)

Abhängig vom Endprodukt ergeben sich verschiedene Einsatzmöglichkeiten, und auch verschiedene Wirkungsgrade. Betrachtet man den ersten Pfad Strom zu Gas, gibt es 2 mögliche Endprodukte: Wasserstoff und Methan. Je nach vorherrschenden Betriebsbedingungen und anschließender Kompression bewegen sich die Wirkungsgrade für Wasserstoff und für Methan in den beschriebenen Bereichen. Bei der nachfolgenden Umwandlung in Strom, die den zweiten Pfad darstellt, ergeben sich die geringsten Wirkungsgrade. Bei der dritten Möglichkeit, in Verbindung mit einer Kraft-Wärme-Kopplung sind die Wirkungsgrade wieder etwas höher, da die anfallende Wärme auch noch genutzt wird. [40] [33]

Anwendungen für die Endprodukte des ersten Pfades Wasserstoff und Methan sind im Folgenden aufgelistet:

Wasserstoff  $H_2$ :

- Methanisierung
- Speicherung (Metallhydrid, Speicherkammern, Drucktanks)
- Einspeisung ins Gasnetz (bis zu 5%)
- Mobilität
- Rückverstromung (Blockheiz KW,  $H_2$  Turbine)

Methan  $CH_4$ :

- Speicherung
- Einspeisung ins Gasnetz
- Mobilität
- Rückverstromung
- Heizen

## Potentielle Einsatzbereiche in Österreich

Im Folgenden sollen Anwendungsbereiche für PtG identifiziert werden. Dazu werden zunächst die Voraussetzungen geklärt. Um Wasserstoff herzustellen sind Strom und Wasser notwendig. Für die Methanisierung ist neben dem im vorigen Schritt erzeugten Wasserstoff auch Kohlendioxid erforderlich. Strom und Wasser sollen zunächst als verfügbar angenommen werden, bleibt noch das Kohlendioxid zu berücksichtigen. Als erstes werden die CO<sub>2</sub>-Beschaffung und anschließend die damit verbundenen Einsatzmöglichkeiten diskutiert. Es lassen sich unterschiedliche Anwendungen ableiten, abhängig davon, woher das CO<sub>2</sub> stammt.

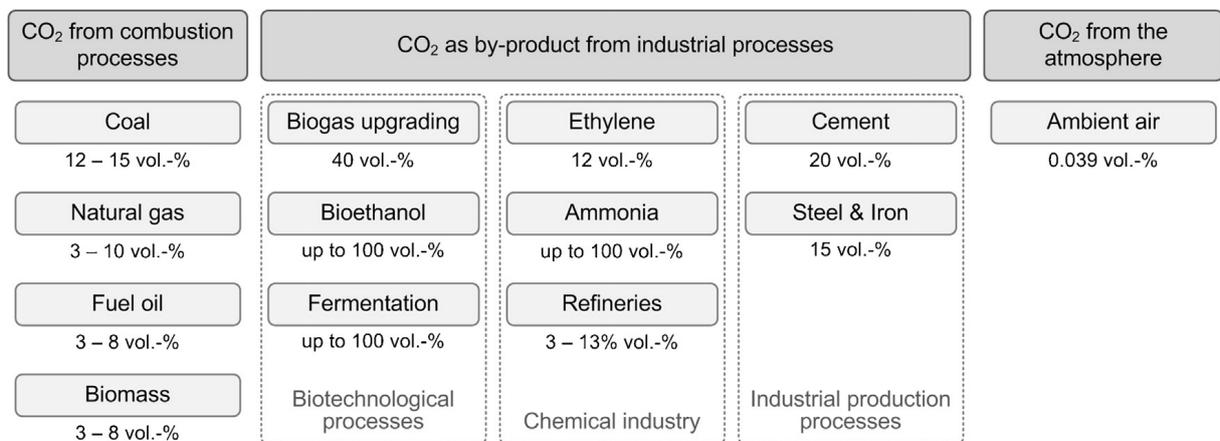


Bild 2.3: Überblick der CO<sub>2</sub>-Quellen und ihren Beitrag basierend auf [14]

In einer PtG-Anlage ist CO<sub>2</sub> für die Methanisierung erforderlich und kann aus verschiedenen Quellen stammen. Im Allgemeinen gibt es 3 Wege CO<sub>2</sub> zu beschaffen: durch Verbrennungsprozesse (von Kohle, Erdgas, Öl), als Nebenprodukt von industriellen Prozessen (Chemieindustrie, Eisen- & Stahlindustrie, Produktionsprozesse, biotechnologische Industrie) oder aus der Atmosphäre, siehe Abbildung 2.3. Die letzte Variante ist nicht sehr effizient, da nur 0.039 vol.-% in der Luft vorhanden sind und somit ein großer Energieaufwand nötig ist. [48]

Wurde eine CO<sub>2</sub>-Quelle ausgewählt, gilt es eine Methode zum Abscheiden zu finden. Zu den bekanntesten Abscheidungsverfahren von CO<sub>2</sub> zählen laut [48] die Absorption und Adsorption, Kryogenik, Membranen, Mikroben- und Algensysteme, das Oxyfuel Verfahren und das Chemical Looping Verfahren. Die sogenannte Penalty entspricht in diesem Zusammenhang dem Energieverbrauch des jeweiligen Abtrennverfahrens. Sie hängt unter anderem von der vorliegenden CO<sub>2</sub>-Konzentration ab. Ist die Konzentration hoch, so ist die Penalty gering und umgekehrt. [48]

In Abbildung 2.4 sind die CO<sub>2</sub> Emissionen für Österreich in Abhängigkeit von der Anzahl

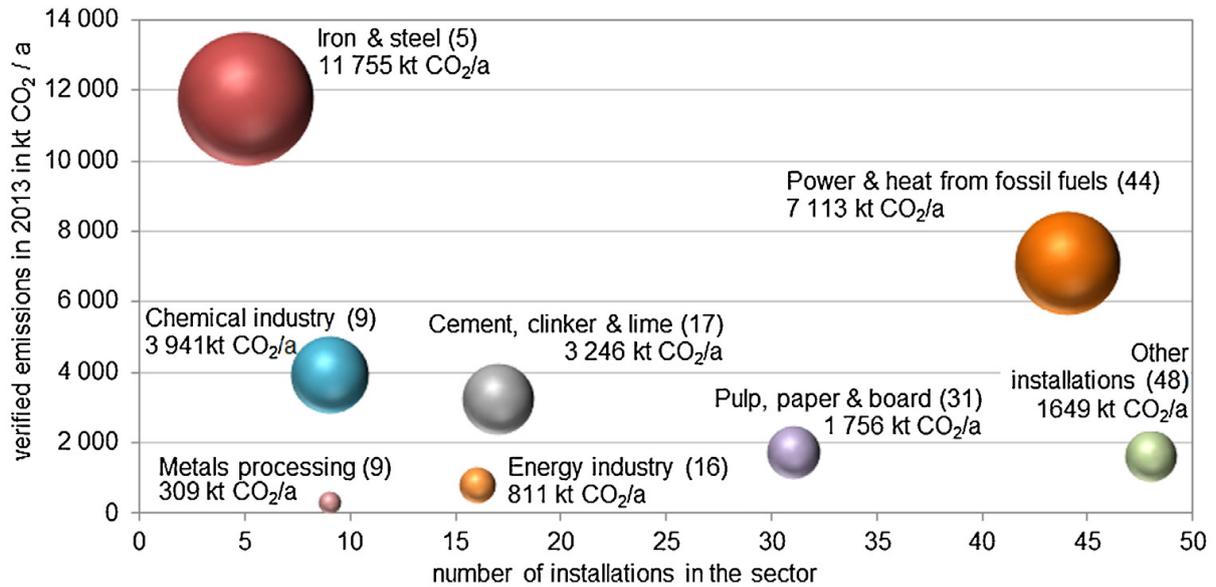


Bild 2.4: Ausgesuchte CO<sub>2</sub> Emissionen für Österreich im Jahr 2013. Die Größe der Kugel verweist auf die Menge der Emission und die Zahl in Klammer auf die Anzahl der jeweiligen Anlagen [48]

der Installationen angezeigt. Die Daten stammen aus dem Österreichischen Emissionshandelsregister [53], wo die Einrichtungen mit mehr als 1000 t CO<sub>2</sub> Emissionen im Jahr 2013 herangezogen wurden. Zusammen haben diese 179 in Österreich verteilten Standorte einen Ausstoß von 30 Millionen t CO<sub>2</sub>. In der Nähe von Städten sind sie dichter angesiedelt.

Den größten Anteil der CO<sub>2</sub> Emissionen macht die Eisen- und Stahlindustrie aus, gefolgt von Brennstoff Verfeuerung zur Energie- und Wärmeerzeugung, Chemie- und Zementindustrie, Zellstoff- und Papierproduktion, Energieindustrie, Ziegel- und Magnesitproduktion. All diese Anlagen repräsentieren potentielle CO<sub>2</sub> Quellen. Die Kompatibilität mit dem PtG-Konzept wird für die verschiedenen Anlagen im Folgenden ermittelt und in Tabelle 2.2 zusammengefasst.

Einige wurden aus Effizienzgründen oder aus mangelnden Informationen von vornherein verworfen z. B. Zellstoff- und Papierproduktion. Müllverbrennung wurde aufgrund der zu starken Verunreinigungen im Abgas für diese Anwendung als ungeeignet eingestuft. Sowohl fossile als auch biogene CO<sub>2</sub>-Produzenten wurden berücksichtigt. Die oben genannte Verfeuerung von Brennstoff wurde in Kohle und Erdgas eingeteilt. Bei der chemischen Industrie ist hauptsächlich die Raffinerie von Bedeutung. [48]

Tabelle 2.2 zeigt die Anzahl der relevanten Anlagen und deren Menge an CO<sub>2</sub>. Wird die CO<sub>2</sub> Menge mit dem Wirkungsgrad der Abscheidung multipliziert, ergibt sich in der nächsten Spalte die CO<sub>2</sub> Menge, die für PtG zur Verfügung steht. Die letzten 2 Spalten entsprechen der Elektrizität und der Methan Produktion. [48]

Tabelle 2.2: Wichtigsten Anlagen bzgl. PtG und die erreichbare Elektrizität und Methanproduktion in Österreich 2013 [48]

CO <sub>2</sub> source	No. of installations	Total amount kt CO <sub>2</sub> /a	Capture efficiency	Amount for power-to-gas kt CO <sub>2</sub> /a	Electricity GWh/a	Methane production Mio. m <sup>3</sup> /a
Coal power plant	3	2319	90%	2087	20,872	1044
Natural gas power plant	39	2977	90%	2679	26,794	1340
Biogas upgrading	11	13	100%	13	127	6
Bioethanol production	1	100	100%	100	1000	50
Refinery	1	2827	75%	2120	21,200	1060
Iron and Steel	5	11,755	75%	8816	88,160	4408
Cement, lime, clinker	17	3246	85%	2759	27,587	1379

Betrachtet man die gesamte Menge der produzierten regenerativen Energie im Jahr 2013, stammen 7531 GWh aus der Windenergie und 1800 GWh aus der Photovoltaik, zusammen ergibt das 9331 GWh. Um eine Vorstellung von der CO<sub>2</sub> Verfügbarkeit zu bekommen, soll diese Energie nun eingespeichert werden. Werden diese 9331 GWh eingespeichert, wird jedoch nur ein kleiner Bruchteil der gesamten österreichischen CO<sub>2</sub> Emissionen verwertet. Betrachtet man im umgekehrten Fall die beiden effizientesten CO<sub>2</sub> Produzenten bezogen auf ihren 100 % Abscheidungswirkungsgrad, die Biogasaufbereitung und die Bioethanol Produktion, können diese Einrichtungen nur einen kleinen Teil der Elektrizität erneuerbarer Energien einspeichern (jeweils 2 und 11%). Es besteht demnach in beiden Richtungen noch viel Potential zum Ausbau. [48]

### Räumliche Verteilung

In Abbildung 2.5 sind zum einen die installierte Windenergie für alle Regionen in Österreich dargestellt und zum anderen die CO<sub>2</sub>-Quellen. Bei den Windkraftanlagen sind am dichtesten besiedelte Gebiete deutlich im Osten von Österreich zu erkennen, speziell in Niederösterreich und im Burgenland. Photovoltaikanlagen hingegen sind verteilt in ganz Österreich. Außerdem zu erkennen sind die potentiellen CO<sub>2</sub>-Lieferanten für das PtG Konzept. Abhängig davon woher und mit welcher Konzentration es vorliegt, werden verschiedene Abscheidungsverfahren angewendet und auch weiter entwickelt. Das abgeschiedene CO<sub>2</sub> muss in einer bestimmten Reinheit vorhanden sein, Verunreinigungen wie H<sub>2</sub>S wirken sich kontraproduktiv auf Katalysatoren aus. [48]

Natürlich spielt die Entfernung einer CO<sub>2</sub> Quelle zur regenerativen Anlage auch eine Rolle in der PtG Standortauswahl. Findet das produzierte CO<sub>2</sub> vor Ort keine Anwendung, kann es zwar auch transportiert werden, aber damit sind viele Schwierigkeiten verbunden. Es gibt diverse Möglichkeiten des Transports wie Pipelines, LKWs oder Schiffe, um es als Gas bzw. Flüssigkeit zu befördern, aber sie verursachen einen großen Aufwand und sind

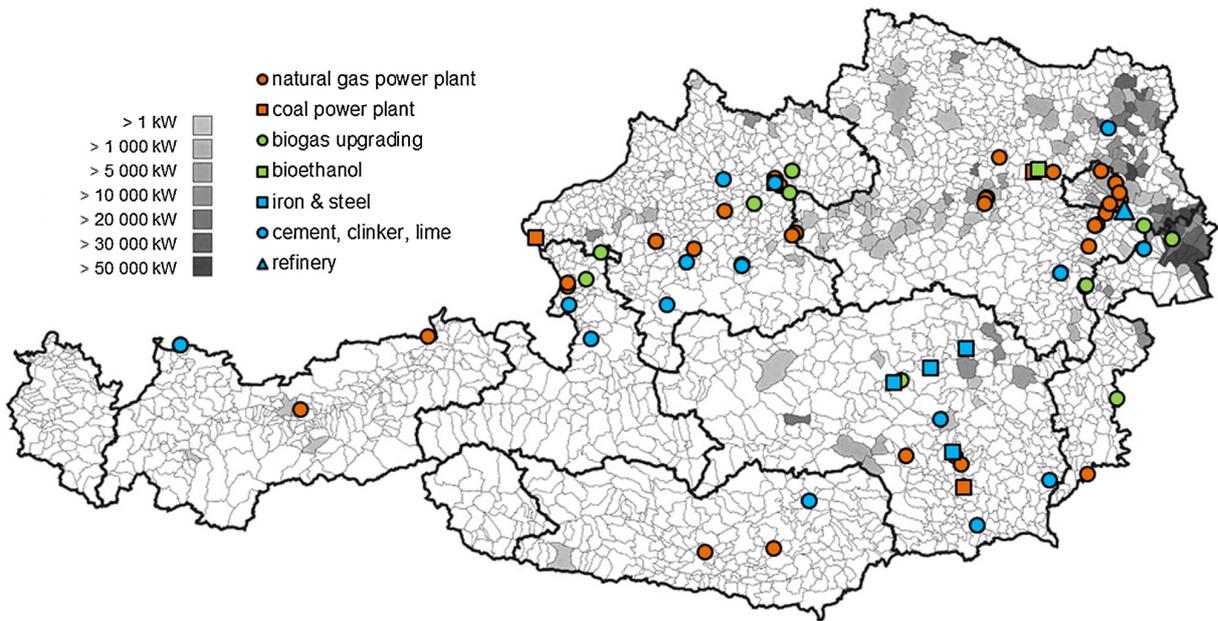


Bild 2.5: Installierte Windkraftanlagen von e-control Austria [56] und CO<sub>2</sub> Quellen für potentielle PtG Einsätze [48]

verlustbehaftet. Daher ist es sinnvoll, wenn die Option besteht, den CO<sub>2</sub>-Verbraucher von Anfang an in der Nähe der Quelle zu platzieren. Besonders dort, wo viele erneuerbare Energien installiert werden, wird PtG eine wichtige Rolle spielen. [48]

Die größten CO<sub>2</sub> Produzenten sind die Eisen- und Stahlindustrie und die Verbrennung fossiler Brennstoffe in Kraftwerken, wie aus Abbildung 2.4 zu erkennen ist. Die Eisen- und Stahlindustrie, der mit Abstand größte Sektor, ist mit keinem ihrer 5 Standorte in einem mit Windenergieanlagen dicht besiedelten Gebiet. 2 Standorte befinden sich lediglich in der Nähe von installierter Windenergie. Das CO<sub>2</sub> stammt dabei aus der Kohleverbrennung und die Abscheidung ist mit einer hohen Penalty verbunden. Zement, Kalk oder Backstein befinden sich auch nicht in der Nähe von Windenergie. Das CO<sub>2</sub> stammt ebenfalls aus der Kohleverbrennung und ist energieintensiv und teuer.

Zusammengefasst sind trotz großer Mengen an CO<sub>2</sub> die Eisen-, Stahl-, Zement-, Kalk- und Backsteinindustrie entweder nicht in der Nähe von Windanlagen, oder die CO<sub>2</sub> Abscheidung ist finanziell bzw. energietechnisch zu aufwändig.

Aus [48] geht hervor, dass die Biogasaufbereitung und Bioethanol-Produktion sich am besten eignen für PtG, aufgrund ihrer Abscheidewirkungsgrade von 100%. Zu den Vorteilen gehören geringe Abscheidungskosten, hoher Abscheidewirkungsgrad, hohe Konzentration, biogener Ursprung und Nähe zu bestehenden Windkraftanlagen. Sie weisen die geringsten Kosten und Energieverbrauch auf, da CO<sub>2</sub> ohnehin als Nebenprodukt anfällt. Nachteilig sind die wesentlich geringen CO<sub>2</sub> Produktionsmengen. [48]

Kraftwerke und Raffinerien mit relativ geringen Kosten und Energieverbrauch des CO<sub>2</sub> Abtrennens, eignen sich ebenfalls gut, wie z. B. die Raffinerie in Niederösterreich, die sich auch in der Nähe von Windenergie befindet.

Als letzten Punkt soll noch die CO<sub>2</sub>-Abspaltung von Umgebungsluft diskutiert werden. Der unbestreitbare Vorteil liegt in der Ortsunabhängigkeit, aber zur Zeit überwiegen noch die Nachteile der hohen Kosten und des Energieverbrauchs.

Zusammengefasst folgt aus der Studie [48], dass es genug CO<sub>2</sub> für PtG Anlagen in Österreich gibt. Es gibt sogar soviel, dass die gesamte in Österreich erzeugte erneuerbare Energie vielfach in PtG gespeichert werden könnte.

### **Vorteile & Nachteile**

Im Folgenden werden die Vor- und Nachteile von Methan aus [33] betrachtet.

Vorteile:

- es gibt bereits Einsatzmöglichkeiten als Treibstoff im mobilen Bereich, in Gasturbinen Kraftwerken, usw.
- es gibt bereits eine existierende Infrastruktur des Gasnetzes, sodass keine Investition in den Ausbau von neuen Transport-, Speicherungs- und Verwendungsmöglichkeiten notwendig ist
- die Ähnlichkeiten der physikalischen und chemischen Eigenschaften von produziertem Methan und Erdgas sind groß, denn der Hauptbestandteil von Erdgas ist Methan
- die hohe volumetrische Dichte

Nachteile:

- Wirkungsgradverluste bei jedem Umwandelungsschritt
- Verteilsystem und Speichermöglichkeiten mit hohen Kapazitäten sind notwendig

## **2.3 Sloweniens Herangehensweise in der Wasserstoffwirtschaft - ein nationaler Ansatz**

Für Slowenien wurde eine Resolution von nationalen Entwicklungsprojekten für den Zeitraum von 2007-2023 eingeführt an der die Regierung ebenfalls beteiligt ist. Darin enthalten

ist das „Sustainable energy and hydrogen economy“ Projekt. Zur Umsetzung werden Geldmittel für einen bestimmten Zeitraum zur Verfügung gestellt. Die Bestrebungen in diese Richtung signalisieren eine Bereitschaft zur Hydrogen Economy auf der Umsetzungsebene und eine Bündelung von verstreuten Geldmitteln. Sie werden auch in die slowenische Rechtsordnung integriert und gelten daher über mehrere Jahre. Es wird damit die beschleunigte und konsequente Planung und Durchsetzung von Projekten gefördert.

Wasserstoff ist keine Primärenergiequelle, da es nicht frei in der Natur vorkommt. Wasserstoff ist ein Energieträger, der aus anderen Primärenergien produziert werden kann, z. B. Erdgas, Propangas, Dieselöl, Petroleum und feste Brennstoffe. Zu den verbreitetsten Produktionsmethoden in Slowenien zählt thermochemisches Reformieren und Elektrolyse. Der Großteil des Wasserstoffs kommt aus dem Reformieren von Kohlenwasserstoffen, meist Erdgas. Es ist gleichzeitig die billigste Methode. Aus 3,24 kg Erdgas aus slowenischen Pipelines wird 1 kg Wasserstoff produziert. Außerdem verbreitet ist die Elektrolyse von Wasser, wo aus dem Strom von Wasserkraftwerken bei geringem Stromverbrauch Wasserstoff erzeugt wird. Wasserstoff fällt auch bei industriellen Prozessen als Nebenprodukt an.

Beim Wasserstoff hat die Art der Produktion den größten Effekt auf die Umwelt. Daher ist es wichtig den ganzen Herstellungsprozess zu verstehen um die Auswirkungen beurteilen zu können.

Wasserstoff wird für verschiedene Anwendungen eingesetzt wie als: technisches Gas für diverse Syntheseprozesse, Brennstoff in Kraftwerken z. B.. Kraft-Wärme Kopplung, Kühlmedium für z. B. Generatoren, Reduktionsmittel und Schutzgas in der Stahlproduktion, im Transportsektor für Verbrennungsmotoren oder Brennstoffzellen, usw. [1]

In Slowenien ist in der Region Velenje eine Wasserstoff-Tankstelle geplant. Sie ermöglicht mit Wasserstoff betriebene Busse als öffentliche Verkehrsmittel zu benutzen und das Tanken von Wasserstoffautos. Sie bringt Slowenien in die Position international zur Wasserstoffverbreitung beizutragen und zu den Ländern in Europa mit Wasserstoffeinsatz im Verkehr zu gehören. Das ist nur eine von vielen Entwicklungen in die Richtung Hydrogen Economy. Es wird auch weiter an diesem Thema und neuen Technologien geforscht und gearbeitet.

Es wurden mehrere Studien durchgeführt, die zeigen sollen wie die Situation in Slowenien bzgl. der Hydrogen Economy ist. In der Studie [52] wird eine Lebenszyklusanalyse (LCA) durchgeführt, um die Produktionsmöglichkeiten von Wasserstoff und deren Umwelteinflüsse zu beurteilen.

# Kapitel 3

## H<sub>2</sub>-Speicherung in Metallhydriden

Im Folgenden soll die Wasserstoffspeicherung in Metallhydriden behandelt werden. Dazu wird anfangs eine kurze Einführung in die alternativen Speichertechnologien und die Eigenschaften von Wasserstoff gegeben. Anschließend wird auf die Metallhydride und ihre Eigenschaften genauer eingegangen.

### 3.1 Wasserstoffeigenschaften

Wasserstoff ist das häufigste Element in unserer Galaxie und Hauptbestandteil der Sonne und der Gasplaneten. Auf der Erde kommt er kaum in reiner Form vor, sondern nur gebunden an andere Elemente. Er besteht aus einem Proton und einem Elektron und ist das leichteste und kleinste Element. Es ist farblos, geruchlos und geschmacklos und steht mit seiner Ordnungszahl 1 in der ersten Periode und Gruppe an erster Stelle im Periodensystem. Einige seiner wichtigsten Eigenschaften sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Das Phasendiagramm von Wasserstoff ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Im größten Bereich des Diagramms liegt der Wasserstoff gasförmig vor, wie auch unter Standardbedingungen. Sein kritischer Punkt beträgt 33,19 K und 13,10 bar und sein Tripelpunkt liegt bei 13,8033 K und 7,042 kPa. Die kritische Dichte beträgt 0,0310 g/cm<sup>3</sup> und ist die kleinste kritische Dichte von allen Elementen. Als flüssiger Zustand kommt H<sub>2</sub> nur zwischen der kritischen Temperatur und der Temperatur des Tripelpunktes vor. Unterhalb der Tripelpunktstemperatur wird H<sub>2</sub> fest in der hexagonal dichtesten Packung. Über der kritischen Temperatur gibt es keinen flüssigen Zustand mehr, egal wie sehr er verdichtet wird. Für flüssigen Wasserstoff muss demnach zumindest die kritische Temperatur unterschritten werden. Auf Gasplaneten wie z. B. auf dem Jupiter, dessen Masse zu 78 % aus Wasserstoff besteht, wo sehr hohe Drücke herrschen, wird angenommen, dass sich metallischer

Tabelle 3.1: Eigenschaften von Wasserstoff vgl [37]

Properties	Value
Name, Symbol, Number	Hydrogen, H, 1
Category	Nonmetall
atomic mass	1,008
Elektrons, Protons, Neutrons	1, 1, 0
Colour, Odor	colorless, odourless
Toxicity	None, simple asphyxiant
Phase	Gas
Density	Gas: 0.0899 g/mol, liquid: 0.07 g/cm <sup>3</sup> , at 20°C
Thermal conductivity	0,1805 W/(m * K)
Ionizationenergy	13.5989 eV
Liquid to gas expansion ratio	1:848 (atmospheric conditions)
Melting and boiling point	-259.14 °C, -252.87 °C
Lower heat value (LHV)	118.8 MJ/kg
Adiabatic flame temperature	2107 °C
Flammability range in air	4-75 %
Laminar flame velocity	3.06 m/s
Flash point	-253 °C
Auto ignition temperature	585 °C
Research octane number (RON)	>130

Wasserstoff bildet. Die Elektronen sollen wie in Metallen lokalisiert sein und daraufhin metallische Eigenschaften annehmen. [58]

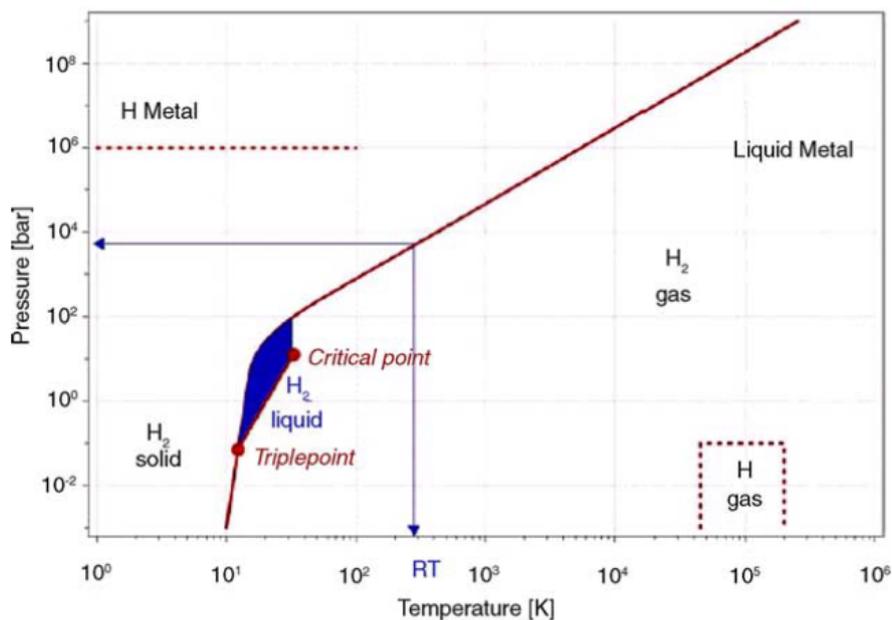


Bild 3.1: Phasendiagramm für Wasserstoff [38]

Wasserstoff hat bei Standardbedingungen in der Gasphase eine sehr geringe Dichte, wie

aus Tabelle 3.1 zu erkennen ist. Seine Energie pro Volumen (volumetrische Energiedichte) ist demnach sehr klein. Jedoch beträgt seine Energie pro Masse (gravimetrische Energiedichte) 143 MJ/kg, was ungefähr dem Dreifachen von flüssigen, auf Kohlenwasserstoffen basierenden Brennstoffen (wie z. B. Benzin) entspricht, vgl. Tabelle 3.2. In Tabelle 3.2 sind die gravimetrischen und volumetrischen Energiedichten von einigen der gängigsten Treibstoffe angeführt. [37]

Tabelle 3.2: Volumetrische und gravimetrische Energiedichten von verschiedenen Treibstoffen vgl [37]

Material	Energy per kilogram (MJ/kg)	Energy per liter (MJ/l)
Hydrogen (liquid)	143	10.1
Hydrogen (compressed, 700 bar)	143	5.6
Hydrogen (ambient pressure)	143	0.0107
Methane (ambient pressure)	55.6	0.0378
Natural gas (liquid)	53.6	22.2
Natural gas (compressed, 250 bar)	53.6	9
Natural gas	53.6	0.0364
LPG propane	49.6	25.3
LPG butane	49.1	27.7
Gasoline (petrol)	46.4	34.2
Biodiesel oil	42.2	33
Diesel	45.4	34.6

Es gibt 4 Arten von Wasserstoff, die bzgl. der Speicherung von Relevanz sind. Sie sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden:

- **$^1\text{H}$  oder  $\text{H}$** : Protium, häufigstes Isotop von Wasserstoff mit einem Proton und einem Elektron, atomarer Wasserstoff, existiert in Zwischengitterplätzen von Metallhydriden
- **$\text{H}_2$** : molekularer Wasserstoff, durch Bindung zweier Protium Atome, z. B. im gasförmigen Zustand vorzufinden
- **$\text{H}^+$** : Proton oder auch Wasserstoff Ion, positiv geladenes Ion bzw. Wasserstoff-Kation, Protium ohne Elektron
- **$\text{H}^-$** : Protide oder auch Hydrid Ion, negativ geladenes Ion bzw. Wasserstoff-Anion, Protium mit einem zusätzlichen Elektron, kann nicht unabhängig existieren, sondern nur gebunden an binäre ionische Hydride und einigen komplexen Hydriden

## 3.2 Wasserstoffspeicherung

Energiespeicherung wird zu einem immer wichtigeren Thema vor allem mit der Verbreitung der erneuerbaren Energien. Vom Stromnetz wird erwartet, dass es stabil und zuverlässig arbeitet. Es soll in der Lage sein bei geringer Nachfrage bzw. überschüssigem Angebot die anfallende Energie zu speichern und bei Spitzenlasten diese benötigte Energie wieder abzugeben, um einen gleichmäßigen Output zu generieren. Die Notwendigkeit dieser Eigenschaft wird gerade bei schwankungsanfälliger Wind- und Solarenergie deutlich. Bei deren Kopplung mit dem Netz ermöglichen Speichersysteme die unerwünschte Unregelmäßigkeit zu kompensieren.

Je nach der Art der Umwandlung der Energie können Speichersysteme in verschiedene Kategorien eingeordnet werden. Es wird unterschieden zwischen mechanischen (kinetisch und potenziell), thermischen (Phasenumwandlung), chemischen bzw. elektrochemischen, elektrischen bzw. elektromagnetischen, u.a. Energiespeichern. In dieser Arbeit wird die chemische Energiespeicherung betrachtet mit deren Hilfe eine Umwandlung von Energie in Wasserstoff erfolgt. Der Fokus liegt jetzt darin, den Wasserstoff zu speichern und als Medium dafür wurden Metallhydride ausgewählt.

Zunächst sollen die alternativen Methoden der Wasserstoffspeicherung vorgestellt werden. Diese lassen sich nach ihrem Aggregatzustand einteilen in gasförmige, flüssige oder feste Speichermöglichkeiten. Für die gasförmige Speicherung wird Wasserstoffgas auf Drücke zwischen 350 - 700 bar komprimiert und in Gasflaschen gefüllt. Bei der flüssigen Methode wird verflüssigter Wasserstoff (kryogen) bei Tieftemperaturen (z. B. 20 K) aufbewahrt. Bei der Speicherung in fester Phase wird der Wasserstoff in festen Materialien gespeichert auf chemische oder physikalische Weise. [41]

Feste Wasserstoffspeicher haben eine bessere volumetrische Energiedichte. Viele überragen die von flüssigem Wasserstoff. Eine Unterscheidung in 2 Kategorien ist möglich [31]:

- die eine bindet molekularen Wasserstoff an Oberflächen mittels schwacher Dipol-Wechselwirkungen genannt Physisorption (wie aktivierte Kohlenstoffe und metallorganisches Gerüst bzw metal organic frameworks MOF);
- die andere schließt atomaren Wasserstoff mit einer starken chemischen Bindung ein (wie Metallhydride, komplexe Hydride und chemische Hydride)

Um die Aufnahmekapazität von Wasserstoff zu bestimmen, lassen sich die gravimetrische und volumetrische Speicherdichte angeben: Gravimetrische Speicherkapazität wt %:

$$wt\% = \frac{m_{H_2}}{(m_{H_2} + m_S)} \quad (3.1)$$

Volumetrische Speicherkapazität vol %:

$$vol\% = \frac{m_{H_2}}{V_S} \quad (3.2)$$

wobei  $m_S$  die Masse bzw.  $V_S$  das Volumen des Adsorbens und  $m_{H_2}$  die Masse des adsorbierten Wasserstoffs ist. [33]

Die Anforderungen, die ein Wasserstoffspeicher erfüllen muss, sind im Folgenden angeführt [33]:

1. hoher H<sub>2</sub> Gehalt pro Masseneinheit
2. hoher H<sub>2</sub> Gehalt pro Volumeneinheit
3. Druck und Temperatur passend
4. nahe Umgebungsbedingungen
5. Reversibilität
6. schnelle und effiziente Wasserstoff-Speicherung und Freigabe
7. umweltverträglich, keine Nebenprodukte
8. geringe Kosten

Der Nachteil der beiden verbreitetsten Methoden - gasförmiger und flüssiger Wasserstoff - ist, dass sie entweder bei hohen Drücken (35 MPa) oder niedrigen Temperaturen (20 K) betrieben werden. Daher wird auch nach anderen Lösungen gesucht wie z. B. nach Kohlenstoff basierten Nanostrukturen, metallorganische Gerüste, Metallhydride, komplexe Hydride, destabilisierte Hydride. Es ist bis jetzt noch nicht gelungen eine in allen Bereichen zufriedenstellende Lösung bzgl. volumetrischer und gravimetrischer Speicherkapazität und reversibler Auf- und Entladung unter günstigen reaktionskinetischen und thermodynamischen Bedingungen zu finden.

## Gasförmige Speicherung

Komprimierter Wasserstoff wird in Drucktanks gespeichert mit Drücken von bis zu 700bar und ist eine der verbreitetsten Methoden Wasserstoff zu speichern. Dabei gilt je höher der Druck ist, desto besser die volumetrische Speicherdichte. Natürlich kann der Druck dabei nicht beliebig gesteigert werden, Beschränkungen bzgl. Kosten, Sicherheit, Bauweise und Wartung sind zu beachten. Um auf einen hohen Druck zu verdichten, ist viel Energie

nötig, was hohe Kosten zur Folge hat. Hochdrucktanks, die höheren Drücken standhalten, können aufgrund ihrer neuen Bauweisen und Materialzusammensetzungen immer weiter entwickelt werden. Je höher der Druck wird desto tendenziell schwerer werden die Tanks und desto mehr Aufwand ergibt sich durch die Verdichtung. Die Speicherung in Drucktanks hat eine relativ geringe volumetrische Speicherdichte, jedoch eine gute gravimetrische, verglichen mit anderen Speichermethoden. [62] [37] [29]

## Flüssige Speicherung

Flüssiger Wasserstoff kann in thermisch isolierten Tanks bei Temperaturen unterhalb 33,2K gespeichert werden. Er hat den Vorteil einer höheren Dichte, eines höheren Energieinhalts und eines geringeren Drucks als in Drucktanks. Um Wasserstoff von Zimmertemperatur zu verflüssigen benötigt man eine technische Arbeit von 15,2 kWh/kg, was ungefähr der Hälfte des unteren Heizwertes von Wasserstoff entspricht [39].

Verflüssigter Wasserstoff ist um ein Vielfaches teurer als komprimiertes Gas. Herstellung, Aufbewahrung und Handhabung benötigen viel Energie und komplexe Tanksysteme. [33] Flüssiger Wasserstoff hat einen wesentlich (rund 2,5 fach) größeren Energieinhalt pro Gewicht als Benzin. Er hat im Vergleich zu komprimiertem Wasserstoff eine hohe, aber zu Benzin eine geringe Dichte. Die volumetrische Energiedichte ist um einen Bruchteil kleiner als die von Benzin. [29]

In Abbildung 3.1 ist zu erkennen, dass beim Phasendiagramm von Wasserstoff der flüssige Zustand nur unterhalb der kritischen Temperatur von 33,2 K vorkommt. Das entspricht einem enormen Energieaufwand bis zur Kondensation und ist für die hohen Kosten dieses Verfahrens verantwortlich. Generell sind bei der Verflüssigung 2 Faktoren ausschlaggebend:

- der relativ hohe Energieaufwand und
- die Abdampfverluste

Eine Vergasung des flüssigen Wasserstoffs, auch Abdampfverluste genannt, findet sogar bei technisch ausgereiftester Isolierung statt. Diese Gründe geben Anlass dafür, die Verflüssigung nur anzuwenden, wenn die Kosten von Wasserstoff nicht relevant sind und er relativ schnell verbraucht wird, wie in der Luft- und Raumfahrt. [62]

## Untergrund Wasserstoffspeicher

Wasserstoff kann auch in Untergrundreservoirs gespeichert werden. Kavernen, Salzdome, erschöpfte Öl- und Gasfelder, Minen oder Aquifere sind Beispiele für solche Speicher. Damit können große Mengen an Wasserstoff gespeichert werden. [29]

## Physisorption

Die Physisorption (physikalische Adsorption) fällt unter den Begriff der Adsorption zusammen mit den folgenden Punkten [24]:

- Physisorption
- Chemisorption
- kohlenstoffbasierte Materialien (aktivierter Kohlenstoff, Nanostrukturen/-fasern/-röhren)
- Zeolite (kristalline aluminosilikate Strukturen)
- Metall-organische Gerüste (MOF)

Bei der Physisorption werden Wasserstoffmoleküle an der Oberfläche eines festen Stoffes absorbiert. Es findet keine chemische Veränderung des Wasserstoffs statt, wie bei Metallhydriden, wo der abgespaltete atomare Wasserstoff ins Innere des Materials eindringt. Das ist auch der Grund für die längere Lebenszeit bei der Physisorption. Der Wasserstoff wird dabei in porösen Materialien gespeichert. Die Poren werden grob in 3 Größen unterschieden:

- Mikroporen (kleiner als 2 nm)
- Mesoporen (2-50 nm)
- Macroporen (größer als 50 nm)

Es gibt dann auch noch kleinere Poren (kleiner als 0,7 nm,) die fast so groß wie die Wasserstoffmoleküle sind. [29]

Verantwortlich für das Haften der Moleküle sind sogenannte Van-der-Waals Kräfte, die im Gegensatz zu den chemischen Bindungen (kovalente, ionische, metallische Bindung) schwächer ausgeprägt sind. Adsorption ist ein exothermer Vorgang, d.h. bei der Bindung des Wasserstoffs wird Wärme freigesetzt. Mit der Physisorption wird jedoch 10mal weniger

Wärme frei als bei der Chemisorption (chemische Adsorption), bei der das Wasserstoffmolekül in seinen chemischen Eigenschaften verändert wird.

Physisorption ist aus zahlreichen Gründen geeignet für mobile Anwendungen. Sie ist ein reversibler Prozess und zeigt schnelle Kinetik, da sie keine Aktivierungsenergie benötigt. Daraus ergeben sich auch kürzere Be- und Entladungszeiten. Sie braucht auch keine hohen Temperaturen und Drücke. [24]

Chemische und komplexe Hydride erzeugen eine große Menge an Wärme während einer schnellen Beladung, was zu hohen Temperaturen im Tank und weiters zu schwierigen Bedingungen für mobile Anwendungen führt. Somit wäre Physisorption in dieser Hinsicht eine bessere Alternative.

## Metallhydride

Bevor im Speziellen die Metallhydride besprochen werden, soll noch ein kleiner Einblick in die verschiedenen Arten der Hydride gegeben werden. Hydride bilden sich mit fast allen Elementen, bis auf einige Edelgase. Es gibt binäre, ternäre, quarternäre usw. Verbindungen, wobei im Folgenden hauptsächlich binäre Hydride behandelt werden. Sie können in 3 große Gruppen eingeteilt werden, je nachdem ob der Wasserstoff über Ionen-, Metall- oder Atombindung an die Elemente gebunden ist. Elementare binäre Hydride lassen sich daher entsprechend den chemischen Bindungen, in kovalente, ionische und metallische Hydride einteilen. Diese Hydride sind in Abbildung 3.5 in einem Periodensystem dargestellt, wobei die Hydride auf der linken Seite (1. und 2. Gruppe) zu den ionischen, die in der Mitte (3. - 10. Gruppe) zu den metallischen und die auf der rechten Seite (11. - 17. Gruppe) zu den kovalenten Hydriden gehören. Wenn nicht anders angegeben, stammen die nachfolgenden Ausführungen aus [33].

### 1. Ionische Hydride

Ionische Hydride sind Verbindungen aus Wasserstoff und vor allem Alkali- und Erdalkalimetallen, den Elementen aus der ersten und zweiten Gruppe des Periodensystems. Sie werden auch salzartige Hydride genannt. Reagiert z. B. ein Alkalimetall mit Wasserstoff unter Wärme, entsteht solch ein ionisches Hydrid. Da sie sehr reaktionsfreudig sind, können sie auch aus den meisten aktiven Metallen gebildet werden. Sie sind fest und bilden ein Ionengitter. Sie reagieren eher mit elektropositiven Metallatomen und sind meist binäre Hydride. Der Wasserstoff verhält sich als negativ geladenes Ion, oder anders ausgedrückt als ein Hydrid Ion  $H^-$ . Die alkalischen Metallhydride haben eine Natriumchlorid-Struktur, die erdalkalischen Metallhydride eine Bariumchlorid-Struktur [21].

Zu den Vertretern gehören Natriumhydrid  $\text{NaH}$ , Calciumhydrid  $\text{CaH}_2$ , Lithiumhydrid  $\text{LiH}_2$ , Magnesiumhydrid  $\text{MgH}_2$  usw. Allgemein sind die ionischen Hydride - außer Mg - zu stabil, um sie als Wasserstoffspeicher einzusetzen [21]. Die Verbindung in Mg ist teils ionisch teils kovalent, daher sollte Mg als Übergangsmetallhydrid eingestuft werden zwischen ionischen und kovalenten Hydriden.

## 2. Kovalente Hydride

Kovalente Hydride sind Verbindungen aus Wasserstoff und Halb- und Nichtmetallen wie Kohlenwasserstoffe, Tributylzinnhydrid, Stannan, Hydrazin, Ammoniak, Phosphorwasserstoffe, Wasser usw. Diese Verbindung basiert auf der Eigenschaft, dass Atome mit ähnlicher Elektronegativität sich Elektronenpaare teilen. Sie entstehen wenn Wasserstoff sich kovalent an ein elektropositiveres Element bindet indem sie Elektronenpaare teilen [13]. Sie besitzen einen geringen Schmelz- und Siedepunkt und sind aufgrund der schwachen Van-der-Waals Kräfte meist flüssig oder gasförmig bei Raumtemperatur. Sie können auch flüchtig sein. Feste kovalente Hydride sind thermisch instabil [11].

Vertreter sind Wasser  $\text{H}_2\text{O}$ , Schwefelwasserstoff  $\text{H}_2\text{S}$ , Silan  $\text{SiH}_4$ , Aluminium Borohydride  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ , Methan  $\text{CH}_4$ , und andere Kohlenwasserstoffe. Kovalente Hydride eignen sich nicht gut als Wasserstoffspeicher, unter anderem da ihre Bildung mit Schwierigkeiten verbunden ist.

## 3. Metallhydride

Metallhydride sind Verbindungen zwischen Wasserstoff und Metallen, wobei die Wirtmetalle den Wasserstoff absorbieren. Sie binden sich mit Übergangsmetallen, Metallen der seltenen Erden und Actinoiden. Der Wasserstoff bindet sich dabei an ein stark elektronegatives Atom [13] und reagiert dann wie ein Metall indem er eine Metallbindung eingeht. Es existiert eine Vielzahl an Verbindungen. Neben den bereits erwähnten Hydriden eignen sich Metallhydride am Besten zur Wasserstoffspeicherung.

Wie bereits erwähnt können elementare Metalle, intermetallische Verbindungen und ein- oder mehrphasige Legierungen Wasserstoffatome zwischen den Metallatomen einlagern. [10]

- metallische Elemente z. B. Pd, Mg, La
- intermetallische Verbindungen z. B.  $\text{ZrMn}_2$ ,  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{Mg}_2\text{Ni}$
- mehrphasige Legierungen, z. B.  $\text{TiNi-Ti}_2\text{Ni}$  oder  $\text{Mg-Mg}_2\text{Ni}$

Sie haben eine hohe Wärmeleitfähigkeit und elektrische Leitfähigkeit, können aber spröde sein.[11] Ein Vorteil ist die einfache Bildung des Metallhydrids, die bei direkter Reaktion mit Wasserstoff erfolgt, oder durch elektrochemische Reaktion. Vertreter:  $\text{TiH}_2$  und  $\text{ThH}_2$ . Leichtmetalle wie Li, Be, Na, Mg, B und Al sind natürlich besonders interessant und ermöglichen eine große Vielzahl an Metall-Wasserstoffgemischen. Außerdem von Vorteil ist ihr Verhältnis von Wasserstoffatomen zu Metallatomen, das bei rund  $\text{H/M} = 2$  liegt. [51]

Zusammenfassend lässt sich über binäre Metallhydride sagen, dass sie mit Übergangsmetallen, Metallen seltener Erden (= Scandium, Yttrium und Lanthanoide) und Actinoiden gebildet werden. Einige Beispiele dazu sollen im Folgenden dazu vorgestellt werden.

Die Abgrenzung der verschiedenen Typen ist nicht exakt definiert und erfolgt unterschiedlich. Die meisten Metallhydride besitzen eine Mischung aus verschiedenen Bindungstypen, z. B. kann ein Hydrid ionisch sein, zeigt aber auch schwache kovalente Eigenschaften.

### Reaktionsgleichung

Ein Hydrid ist eine Verbindung von Wasserstoff und anderen Elementen. Bei Metallhydriden verbindet sich der Wasserstoff mit Metallen, Legierungen oder intermetallischen Verbindungen. Sie nehmen Wasserstoff unter Wärmeentwicklung auf (Adsorption) und geben ihn bei Druckverminderung und Wärmezufuhr wieder ab (Desorption).

Metallhydride bilden ein festes Gebilde, das bestens als Speichereinheit bei gemäßigter Temperatur und Druck dient. Das ist der entscheidende Vorteil gegenüber gasförmiger und flüssiger Speicherung. Außerdem übersteigt die volumetrische Speicherdichte von Metallhydrid die von gasförmig und flüssig gespeichertem Wasserstoff. [42]

Metallhydride sind Materialien, die reversible Reaktionen mit Wasserstoff eingehen. Die Reaktionsgleichung bei der Beladung und Entladung mit Wasserstoff folgt aus Gleichung 3.3, [25].



### Reaktionsablauf von interstitiellen Hydriden

Metallhydride setzen sich aus Metallatomen zusammen, die sich aus einem Wirt-Gitter und Wasserstoffatomen zusammensetzen. Metall und Wasserstoff bilden zwei Arten von Hydriden, die sogenannte  $\alpha$ -Phase und  $\beta$ -Phase.

Der Ablauf der Reaktion ist dargestellt in Abbildung 3.2 in einem Diagramm für Druck und Zusammensetzung für eine bestimmte Temperatur. Die Reaktion beginnt bei ansteigendem Druck mit molekularem Wasserstoff, der sich auf der Oberfläche zu atomarem Wasserstoff spaltet und in das Kristallgitter des Materials eindringt. Diese feste Lösung entspricht der  $\alpha$ -Phase. Bei weiterer Wasserstoffzufuhr bleibt der Druck jedoch annähernd gleich, während die Metallhydridphase ( $\beta$ -Phase) weiter wächst. In diesem konstanten Plateaudruckgebiet existieren beide Phasen. Die  $\beta$ -Phase wächst weiter bis die maximale Löslichkeit vom Wasserstoff im Hydrid erreicht wurde. Ist dieser Zustand erreicht, steigt der Druck wieder stärker an. Während dieses Vorgangs kommt es zur Expansion des Gitters um bis zu 30-40 %. [25]

Der Prozess lässt sich umgekehrt beschreiben als Desorption, wo bei sinkendem Druck die beiden Phasen wieder durchlaufen werden bis der gesamte atomare Wasserstoff aus dem Hydrid desorbiert und an der Oberfläche wieder zu molekularem Wasserstoff gebildet wird. Dabei zieht sich das Metall wieder zusammen. [25]

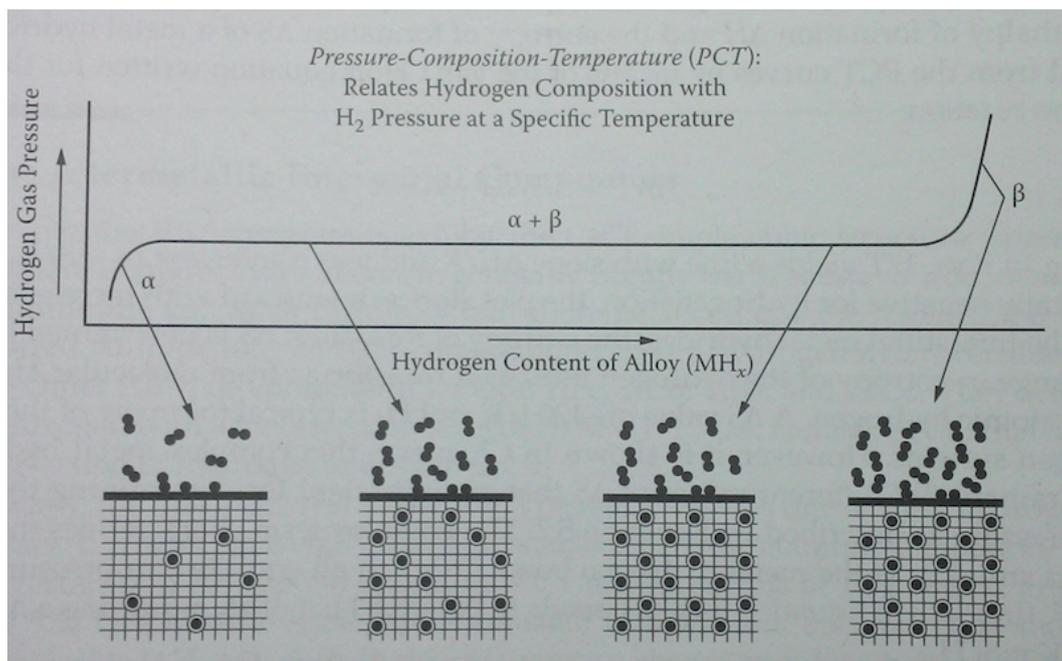


Bild 3.2: Ablauf der Metallhydrid-Reaktion in einem Druck-Zusammensetzung-Diagramm für eine bestimmte Temperatur, [25]

Der Wasserstoff befindet sich dabei wie in einer festen Lösung. Der Vorgang lässt sich mit einem Schwamm vergleichen, wo in den Zwischenräumen anstatt Wasser eben Wasserstoff absorbiert und wieder desorbiert wird. In den Zwischenräumen (engl. interstices) des Metallkristalls lagert sich der Wasserstoff in dieser reversiblen chemischen Reaktion folglich ab, daher auch der Name interstitielle Metallhydride. [25]

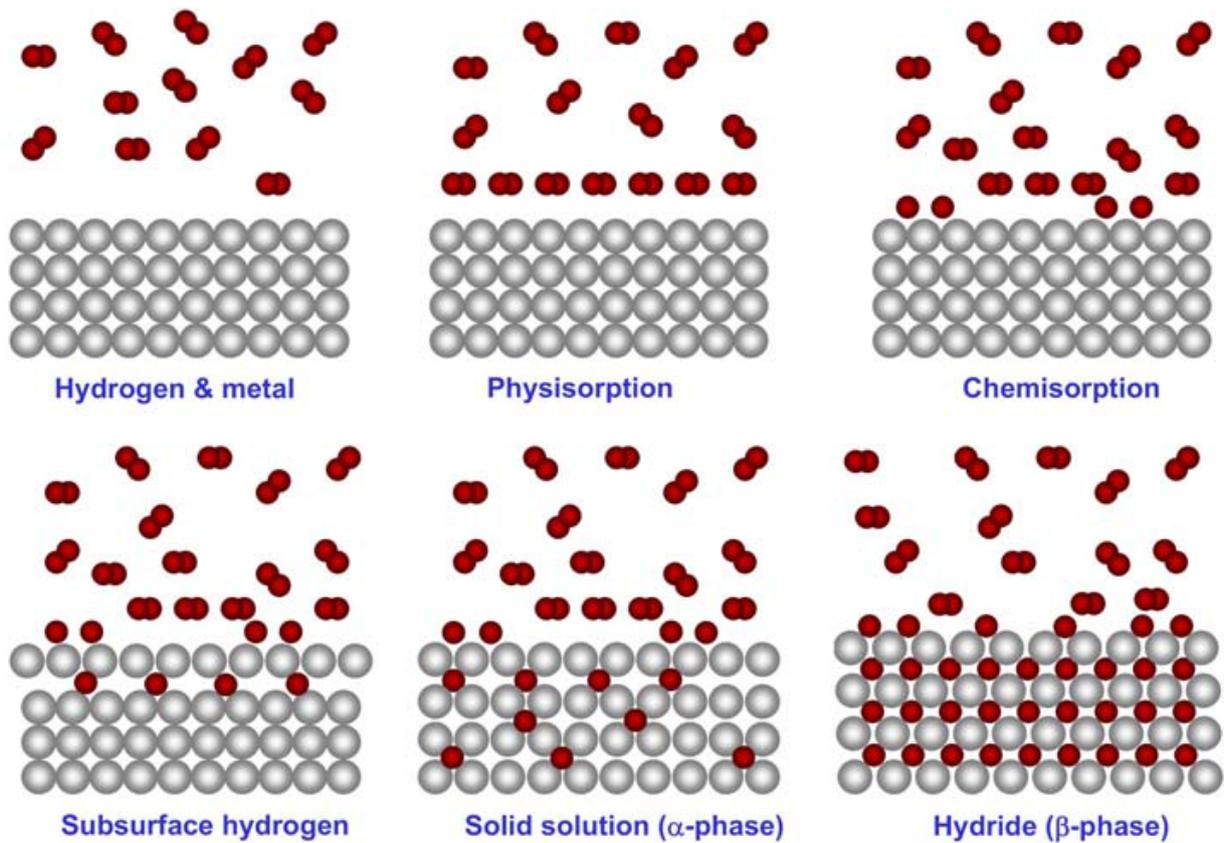


Bild 3.3: Verschiedene Reaktionen zwischen Wasserstoff und Metall [29]

Neben der Abbildung 3.2 zuvor soll die Abbildung 3.3 den Ablauf der Reaktion genauer darstellen. Zunächst erfolgt bei der Physisorption die Anlagerung von molekularem Wasserstoff an der Grenzschicht des Metalls. Anschließend spaltet sich in der Chemisorption der molekulare Wasserstoff in seine atomare Form und bindet sich an die Oberfläche des Metalls. Als nächstes diffundiert er in die oberste Metallschicht und dringt dann immer tiefer ins Innere ein ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase) bis im letzten Bild die Löslichkeitsgrenze erreicht ist und das Metallhydrid vollständig ausgebildet ist.

### Einteilung nach der Temperatur

Eine übliche Einteilung der Metallhydride erfolgt nach der Temperatur bei welcher der Dissoziationsdruck bei über 1 bar liegt: [20] [6]

1. Tieftemperaturhydride: erreichen zwischen  $-30\text{ °C}$  und  $+50\text{ °C}$  bei 1 bar, haben eine geringe Bildungsenthalpie von  $<30\text{ kJ/mol H}_2$  und eine niedrige Speicherdichte von max. 2,2 Gew.-%  $\text{H}_2$ . Dazu zählen  $\text{AB}_2$  und  $\text{AB}_5$  Legierungen.

2. Mitteltemperaturhydride: erreichen zwischen 100 °C und 200 °C bei 1 bar, haben Bildungsenthalpien zwischen 40 und 65 kJ/mol H<sub>2</sub> und eine Speicherdichte ca. 2,5 Gew.-%. Dazu zählen u. a. Alanate, mit einer H<sub>2</sub>-Aufnahmefähigkeit von bis zu 2,8 Gew.-% bei 80 °C und 5 Gew.-% bei 120 °C. Sie sind interessante Kandidaten für mobile Anwendungen, zahlreiche F & E-Aktivitäten weltweit.
3. Hochtemperaturhydride: erreichen über 200 °C bei 1 bar, haben eine Bildungsenthalpie über 80 kJ/mol H<sub>2</sub> und eine relativ hohe Speicherdichte von ca. 8 Gew.-%. Oft aus Leichtmetallen (Magnesium, Aluminium) gebildet, werden sie für Brennstoffzellen und H<sub>2</sub>-Verbrennungsmotoren eingesetzt, doch die hohen Temperaturen sind ein Hindernis.

## Komplexe Hydride

Bei komplexen Metallhydriden findet eine ionische Bindung aus Metallkationen (1. und 2. Gruppe aber auch Übergangsmetalle) und komplexen wasserstoff-beinhaltenen Anionen des Hydrids statt. Zu den bekanntesten Anionen gehören Alanate (AlH<sub>4</sub><sup>-</sup>), Borohydride (BH<sub>4</sub><sup>-</sup>), Amide (NH<sub>2</sub><sup>-</sup>) oder Imide (NH<sup>-</sup>). Alanate und Borohydride sind die vielversprechendsten komplexen Hydride und gehören auch zu den am besten untersuchten.

In komplexen Hydriden kann atomarer Wasserstoff kovalent oder ionisch gebunden sein. Dabei kann es vorkommen, dass die Bindungen zu stark sind für den Einsatz als Wasserstoffspeicher. Das Destabilisieren der Hydridbindungen kann daher eine Lösung darstellen. Bei Metallhydriden ist die Bindung metallisch und bei komplexen Hydriden ionisch oder kovalent. [62]

Zu den größten Vorteilen zählen die hohe Speicherkapazität und die leichte Struktur. Mit leichten Elementen wie Aluminium und Bor besitzen komplexe Hydride eine gute gravimetrische Speicherdichte, vor allem auch in Kombination mit leichten Kationen wie Lithium, Beryllium, Natrium oder Magnesium. Die größte volumetrische Dichte von bis zu 150 kg/m<sup>3</sup> erreicht Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> und Al(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (vgl. flüssiger Wasserstoff 70 kg/m<sup>3</sup>). Auf die größte gravimetrische Dichte bei Raumtemperatur kommt LiBH<sub>4</sub> mit 18 Gew.-% bzw. Al(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> mit 17 Gew.-%. [62]

Es gibt jedoch auch Herausforderungen bei der Verwendung aus kinetischer und thermodynamischer Sicht. Ein großer Nachteil ist die langsame stufenförmige Abgabe von Wasserstoff und die hohen Ab- und Desorptionstemperaturen [29]. Wichtige Gesichtspunkte, die in Zukunft noch weiter erforscht werden müssen, sind die Wasserstoffabspaltung, die Reversibilität und die Funktion von Katalysatoren. [25], [33]

Einige Vertreter sollen erwähnt werden. Die bekanntesten Hydride sind Verbindungen mit Boron und Aluminium. Weitere Beispiele sind Natrium-, Lithium- und Kalium-Alanate, Lithium-Nitride, Lithium-Boro- und Berylliumhydride. [51]

Einige komplexe Borohydride (B) sind: Lithium B ( $\text{LiBH}_4$ ), Natrium B ( $\text{NaBH}_4$ ), Kalium B ( $\text{KBH}_4$ ), Beryllium B ( $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ ), Magnesium B ( $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ ), Calcium B ( $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ ), Aluminium B ( $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ ), Zinc B ( $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ ).

Einige komplexe Aluminiumhydride (auch Alanate genannt) (AH) sind: Lithium AH  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$ , Natrium AH  $\text{NaAlH}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ ,  $\text{KAlH}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ ,  $\text{K}_2\text{LiAlH}_6$ ,  $\text{LiMgAlH}_6$ .

$\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  hat wegen seiner hohen thermischen Stabilität Schwierigkeiten als Wasserstoffspeicher, kann aber dafür als thermischer Energiespeicher eingesetzt werden bei Temperaturen von 400 °C bei solarthermischen Kraftwerken. [24]

## Vergleich verschiedener Speichertechnologien

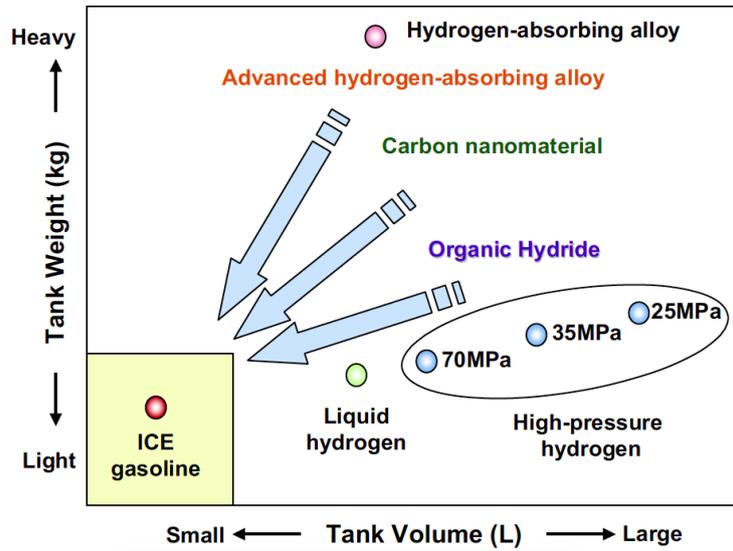
Abbildung 3.4(a) zeigt die derzeitigen Speichertechnologien und deren Lage zur Zielvorgabe eines minimalen Gewichts und Volumens. Es ist zu sehen, dass sich flüssiger Wasserstoff sowohl beim Tankgewicht als auch beim Tankvolumen im unteren Bereich bewegt. Gasförmiger Wasserstoff befindet sich ungefähr auf gleicher Ebene bzgl. des Gewichts, hat aber ein größeres Volumen. Die Hydride liegen zwar, was das Gewicht betrifft ganz oben, sind aber beim Speichervolumen gleich mit dem flüssigen Wasserstoff.

In Abbildung 3.4(b) ist die gravimetrische und volumetrische Energiedichte von unterschiedlichen Batterien abgebildet. Nickel-Hydrogen (Ni-H) und Nickel-Metallhydrid (Ni-MH) Batterien sind bei einer relativ niedrigen gravimetrischen und volumetrischen Energiedichte angesiedelt. Der komprimierte ( $\text{CH}_2$ ) Wasserstoff und der verflüssigte ( $\text{LH}_2$ ) Wasserstoff sind beide auf ähnlichen Positionen.

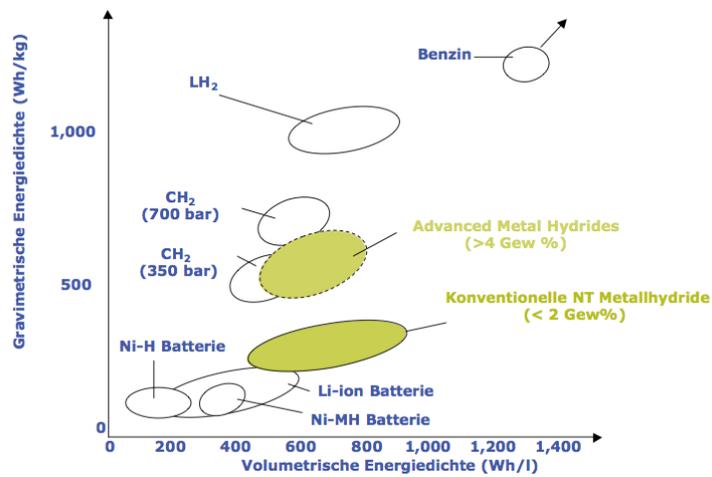
In Tabelle 3.3 sind die verbreitetsten Speichermethoden von Wasserstoff mit ihren Eigenschaften angeführt.

## 3.3 Historische Erstanwendung

Das Gebiet der Metallhydride wurde vor ca. 150 Jahren erstmals erkannt durch die Entdeckung der Eigenschaft von Palladium, Wasserstoff zu absorbieren. In den 1960-er Jahren wurde dann basierend auf diesen Entwicklungen die Nickel-Metallhydrid-Batterie eingeführt, die bis heute noch Anwendung findet. [29]



(a)



(b)

Bild 3.4: (a) Das Gewicht des Tanks aufgetragen über dem Volumen [46] und (b) Die gravimetrische und volumetrische Energiedichte [6]

Tabelle 3.3: Speichermethoden von Wasserstoff und ihre Speichereigenschaften [24]

Speichermedium	Volumen in kg H <sub>2</sub> /m <sub>3</sub>	Masse in Gew.-%	Druck in bar	Temperatur in K
Komprimiertes Wasserstoffgas	max. 33	13	800	298
Flüssiger Wasserstoff	71	100	1	21
Physisorption	20	4	70	65
Niedertemperatur Metallhydride	max. 150	2	1	298
Hochtemperatur Metallhydride	-	7	2-10	573
Komplexe Hydride (Reversibilität?)	150	18	1	298
Alkali + H <sub>2</sub> O	>100	14	1	298

Die Nickel-Wasserstoff-Batterie war ein Vorgänger der Nickel-Metallhydrid-Batterie. Sie war relativ teuer und sperrig, da sie auf Hochdruck Wasserstofftanks angewiesen war. Diese Eigenschaften zusammen mit einer hohen Energiedichte und langen Lebensdauer qualifizieren sie gut zum Einsatz im Weltraum. Im Laufe der nächsten Jahrzehnte entwickelte sich die Nickel-Metallhydrid-Batterie weiter und kam erfolgreich auf den Markt. Sie ersetzte auch die Nickel-Cadmium-Batterie, nicht nur aufgrund der längeren Lebenszeit, sondern auch durch den Verzicht auf das giftige Cadmiums. Einige Modelle der Toyota Prius Reihe verwenden eine Nickel-Metallhydrid-Batterie. [3]

Daimler-Benz führten als einer der ersten zu Beginn der siebziger Jahre einen Metallhydridspeicher für ihre Fahrzeuge ein. Eine Legierung aus Titan, Vanadium und Mangan eignete sich am besten dafür. Anforderungen wie möglichst große Reichweite, schnelle Wiederbetankung (in ca. 10 min) und problemloses Verhalten beim Kaltstart wurden damit erfüllt. [10]

### 3.4 Metallhydridmaterialien

In diesem Kapitel sollen die unterschiedlichen Materialien behandelt werden, die zur Bildung von Metallhydriden zum Einsatz kommen.

Bei binären Hydriden MH<sub>x</sub> wie in Abbildung 3.5 zu finden, ist es häufig der Fall, dass sie entweder zu instabil oder zu stabil sind. Das bedeutet, dass bei typischen Betriebstemperaturen die Drücke und auch die Bildungsenthalpien jeweils entweder zu hoch oder zu niedrig sind. Die meisten Elemente können Hydride bilden, die dabei erforderlichen Abspaltungsdrücke und -temperaturen sind aber oft nicht sinnvoll für praktische Anwendungen. Es werden daher spezielle Legierungen entwickelt, die abgestimmt auf die jeweilige Verwendung sind, wie intermetallische Verbindungen.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa bzw. 0b			Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	
<b>LiH</b> -91 (238) 972°	<b>BeH<sub>2</sub></b> um 0 <sup>b)</sup> ( < 370) ca. 190°	<b>Hydride<sup>a)</sup></b> Bildungsenthalpien kJ <sup>b)</sup> (Bindungsenergien kJ) <sup>c)</sup> Zersetzungstemp. °C <sup>d)</sup>											<b>BH<sub>3</sub></b> +18 <sup>b)</sup> (372) ab 100°	<b>CH<sub>4</sub></b> -75 (416)	<b>NH<sub>3</sub></b> -46 (391)	<b>H<sub>2</sub>O</b> -286 <sup>b)</sup> (463)	<b>HF</b> -300 <sup>b)</sup> (565)
<b>NaH</b> -57 (201) 425°	<b>MgH<sub>2</sub></b> -74 (c) ca. 300°											<b>AlH<sub>3</sub></b> -11 <sup>b)</sup> (272) 150°	<b>SiH<sub>4</sub></b> +34 (323) 450°	<b>PH<sub>3</sub></b> -5 (227) 300°	<b>H<sub>2</sub>S</b> -21 (361)	<b>HCl</b> -92 (429)	
<b>KH</b> -56 (183) 420°	<b>CaH<sub>2</sub></b> -184 (c) ca. 1000°	<b>ScH<sub>&lt;2</sub></b> -135 <sup>b)</sup>	<b>TiH<sub>&lt;2</sub></b> -124 <sup>b)</sup>	<b>VH<sub>&lt;2</sub></b>	<b>CrH<sub>&lt;2</sub></b>	<b>Mn</b>	<b>Fe Co NiH<sub>&lt;1</sub></b> -2 <sup>b)</sup> <b>Hy-</b> (255) (e)	<b>CuH</b> +21 <sup>b)</sup> (281) <20°	<b>ZnH<sub>2</sub></b> ≥0 (c) 25°	<b>GaH<sub>3</sub></b> ≥0 ( < 270) -30°	<b>GeH<sub>4</sub></b> +91 (289) 280°	<b>AsH<sub>3</sub></b> +66 (297) 300°	<b>H<sub>2</sub>Se</b> +73 (316) 300°	<b>HBr</b> -36 (365)			
<b>RbH</b> -55 (176) 364°	<b>SrH<sub>2</sub></b> -177 (c) ca. 1000°	<b>YH<sub>&lt;2</sub></b> -186 <sup>b)</sup>	<b>ZrH<sub>&lt;2</sub></b> -163 <sup>b)</sup>	<b>NbH<sub>&lt;1</sub></b>	<b>Mo</b>	<b>Tc</b>	<b>Ru Rh PdH<sub>&lt;2</sub></b> -10 <sup>b)</sup> <b>drie-</b> (e)	<b>(AgH)</b> (b) (226) ≤0°	<b>CdH<sub>2</sub></b> ≥0 (c) -20°	<b>(InH<sub>3</sub>)</b> ≥0 ( < 250) -100°	<b>SnH<sub>4</sub></b> +163 (253) -50°	<b>SbH<sub>3</sub></b> +145 (257) 150°	<b>H<sub>2</sub>Te</b> +100 (266) <300°	<b>HI</b> +26 (297) 300°			
<b>CsH</b> -50 (195) 389°	<b>BaH<sub>3</sub></b> -172 (c) ca. 1000°	<b>LaH<sub>&lt;2</sub></b> -208 <sup>b)</sup>	<b>HfH<sub>&lt;2</sub></b> -113 <sup>b)</sup>	<b>TaH<sub>&lt;1</sub></b>	<b>W</b>	<b>Re</b>	<b>Os Ir Pt</b> <b>rungskatalysatoren</b>	<b>(AuH)</b> (b) (301) <0°	<b>(HgH<sub>2</sub>)</b> ≥0 (c) -125°	<b>(TlH<sub>3</sub>)</b> ≥0 (c) -267°	<b>(PbH<sub>4</sub>)</b> > +278 (c) < -50°	<b>BiH<sub>3</sub></b> +278 (194) 20°	<b>(H<sub>2</sub>Po)</b> < +278	<b>(HAt)</b> > 0			

<b>salzartig</b>	<b>metallartig</b> (2 Indizes ≙ 2 Hydridphasen)	<b>kovalent</b>
		E...H <sup>δ-</sup> ...E      E—H      E—H <sup>δ+</sup> ...E

Bild 3.5: Periodensystem der Elementwasserstoffe [58]

## Interstitielle intermetallische Hydride

Bei intermetallischen Verbindungen mit 2 Komponenten A und B, von denen die eine ein stabiles und die andere ein instabiles Hydrid bildet, können die Eigenschaften reguliert werden. Die einzelnen Komponenten bilden die Hydride AH<sub>x</sub> und BHy mit den Bildungsenthalpien  $\Delta H_A$  und  $\Delta H_B$ . In der intermetallischen Verbindung A<sub>m</sub>B<sub>n</sub>H<sub>z</sub> wird eine Bildungsenthalpie  $\Delta H_{AB}$  erreicht, die zwischen den beiden einzelnen liegt  $\Delta H_A < \Delta H_{AB} < \Delta H_B$ . Durch Veränderung von n/m kann  $\Delta H_{AB}$  zur einen oder anderen Enthalpie angenähert werden. [19] [29]

Anhand ihrer Stöchiometrie lassen sich folgende Gruppen unterscheiden: AB, A<sub>2</sub>B, AB<sub>2</sub>, AB<sub>3</sub>, A<sub>2</sub>B<sub>7</sub> und AB<sub>5</sub>. Zu den am besten untersuchten gehören AB, AB<sub>2</sub> und AB<sub>5</sub> wegen ihrer guten Eigenschaften. Sie werden in den folgenden Kapiteln kurz vorgestellt. [25] [29]

Zahlreiche Kombinationen von Elementen sind möglich, wobei wie bereits erwähnt nicht alle bei praktischen Drücken und Temperaturen arbeiten. Für eine bestimmte Kombination sind verschiedene Stöchiometrien möglich, aber meist nur einige wenige brauchbar. Der Einfluss der Elementverhältnisse spielt eine große Rolle für die Eigenschaften. Bei-

spielsweise gilt für LaNi: LaH<sub>2</sub> ist ein sehr stabiles und NiH ein sehr instabiles Hydrid. Für die Kombinationen ergeben sich LaNi<sub>5</sub>, LaNi<sub>2</sub>, LaNi, La<sub>2</sub>Ni, La<sub>5</sub>Ni. Betrachtet man deren Bildungsenthalpien wird deutlich, dass je geringer der Nickelanteil ist, desto stabiler das Hydrid. [29]

Eine zusätzliche Möglichkeit Eigenschaften anwendungsbedingt zu variieren ist teilweises Ersetzen von einem Element durch ein anderes.

Intermetallische Verbindungen zur Speicherung von Wasserstoff wurden schon vor 20 Jahren erforscht. Ihre Verbreitung blieb aber weitestgehend aus, aufgrund ihres hohen Gewichts und der geringen spezifischen Energiedichte bei Umgebungsdruck und -temperatur (z. B. LaNi<sub>5</sub> Legierungen übersteigen nicht 1,4 Gew.-%). [51]

Einige der wichtigsten Vertreter der metallischen Hydride sind in Tabelle 3.4 angeführt.

Tabelle 3.4: Die wichtigsten Familien von Hydriden aus intermetallischen Verbindungen [62] bzw. [24]

Intermetallische Verbindung	Prototyp	Hydride	Struktur
AB <sub>5</sub>	LaNi <sub>5</sub>	LaNi <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	Haucke Phase, hexagonal
AB <sub>2</sub>	ZrV <sub>2</sub> , ZrMn <sub>2</sub> , TiMn <sub>2</sub>	ZrV <sub>2</sub> H <sub>5,5</sub>	Laves Phase, hexagonal/ kubisch
AB <sub>3</sub>	CeNi <sub>3</sub> , YFe <sub>3</sub>	CeNi <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	Hexagonal, PuNi <sub>3</sub> -Typ
A <sub>2</sub> B <sub>7</sub>	Y <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> , Th <sub>2</sub> Fe <sub>7</sub>	Y <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> H <sub>3</sub>	Hexagonal, Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> -Typ
A <sub>6</sub> B <sub>23</sub>	Y <sub>6</sub> Fe <sub>23</sub>	Ho <sub>6</sub> Fe <sub>23</sub> H <sub>12</sub>	kubisch, Th <sub>6</sub> Mn <sub>23</sub> -Typ
AB	TiFe	TiFeH <sub>2</sub>	kubisch, CsCl-or Ti <sub>2</sub> Ni-Typ
A <sub>2</sub> B	Mg <sub>2</sub> Ni, Ti <sub>2</sub> Ni	Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>	kubisch, MoSi <sub>2</sub> -or Ti <sub>2</sub> Ni-Typ

## AB<sub>5</sub>

Es existieren viele Kombinationen von Elementen die AB<sub>5</sub>-Hydride bilden können wie z. B. LaNi<sub>5</sub> oder CaNi<sub>5</sub>. Element A ist in der Regel ein Lanthanoid (Ce, Pr, Nd), Calcium, Yttrium, Zirconium, Magnesium oder Mischmetall. Mischmetall ist eine Legierung von Metallen der seltenen Erden in natürlichen vorkommenden Mischungen. Meist enthält es 50% Cerium und 45% Lanthan mit geringen Mengen an Neodym und Praseodym. Element B besteht meist aus Nickel, Zinn, Silicium oder Aluminium, aber auch aus Übergangsmetallen wie Kupfer, Eisen, Mangan, Cobalt, Titan. Durch Variation der verwendeten Elemente für A und B lassen sich verschiedene chemische Eigenschaften generieren. Verbesserung eines Merkmals, führt aber in den meisten Fällen zu einer Verschlechterung eines anderen. Daher wird stets nach optimalen AB<sub>5</sub>-Legierungen gesucht. Sie besitzen interessante chemische Eigenschaften, wie einen geringen Betriebsdruck und -temperatur,

hohe volumetrische Speicherdichte, gute Zykuseigenschaften und Stabilität, Widerstandsfähigkeit gegenüber Gasverunreinigungen. Sind jedoch relativ teuer und haben eine geringe gravimetrische Kapazität. [33] [29]

## AB<sub>2</sub>

Einige Beispiele von AB<sub>2</sub>-Verbindungen sind ZrMn<sub>2</sub>, ZrV<sub>2</sub>, TiMn<sub>2</sub>, ZrCr<sub>2</sub>. Element A besteht normalerweise aus Elementen der 4. Gruppe (Ti, Zr, Hf) und Lanthanoiden (La, Ce, Pr, usw.). Element B besteht aus Übergangsmetallen wie hauptsächlich V, Cr, Mn, Fe, Ni. Die vielversprechendsten Elemente sind für A: Mg, Zr und Ti und für B: V, Cr, Mn und Ni wobei auch viele weitere Elemente zum Teil als Ersatz substituiert werden. Es hat eine höhere Speicherkapazität als AB<sub>5</sub>, weil es leichter ist, jedoch benötigt es eine höhere Temperatur, weil es stabiler ist. [29]

In den 1980-er Jahren hat Daimler eine Flotte von Fahrzeuge mit AB<sub>2</sub> Wasserstoff Speichern ausgerüstet. Das Material besteht aus vielen Elementen die teilweise für die zwei Hauptelemente substituiert wurden und lautet Ti<sub>0,98</sub>Zr<sub>0,02</sub>Cr<sub>0,05</sub>V<sub>0,43</sub>Fe<sub>0,09</sub>Mn<sub>1,5</sub>. Es repräsentiert wieviele Möglichkeiten es bei der Materialwahl gibt. Die Materialkosten waren jedoch hoch und die gravimetrische Speicherdichte war mit 1,8 Gew.% zwar nicht die beste aber dennoch passabel. Dennoch funktioniert es gut und erfüllt die Anforderungen in realen Bedingungen. [29]

AB<sub>2</sub>, auch Laves-Phase genannt, besteht aus 3 Strukturtypen, kubisches MgCu<sub>2</sub>, hexagonales MgZn<sub>2</sub> und hexagonales MgNi<sub>2</sub>, abgeleitet von den Laves-Phasen-Kristallstrukturen, Sie bilden die größte Gruppe der intermetallischen Verbindungen, haben eine große Vielfalt an Eigenschaften und sind interessant für die Wasserstoffspeicherung aufgrund ihrer guten Speicherkapazität, schnellen Kinetik und langen Lebenszeit. Außerdem sind sie relativ kostengünstig vor allem im Vergleich zu LaNi<sub>5</sub>. Nachteilig ist, dass sie meist zu stabil bei Raumtemperatur und empfindlicher gegenüber Gasverunreinigungen sind. Um optimale Speicherbedingungen zu erzielen, werden daher Systeme mit mehrere Komponenten verwendet.

## AB

Beispiele von AB Verbindungen sind TiFe, TiCo, TiNi, ZrCo. Für Element A eignen sich Titan und Zirkonium. Element B kann Eisen, Mangan, Nickel, Aluminium, Cobalt oder ein Übergangsmetall der 3. Reihe sein. Es sind nicht viele Verbindungen geeignet zur Hydridbildung, am bekanntesten bzw. relevantesten ist TiFe. [25]

TiFe ist ein Metallhydrid mit einer relativ geringen gravimetrischen Speicherkapazität von rund 1,9 Gew.-%. Ein Nachteil ist die Notwendigkeit einer Aktivierung unter schwierigen Bedingungen. Diese verläuft durch Erhitzung auf 623-673 K unter Vakuum oder einer Wasserstoffatmosphäre und die Hydrierung findet dann statt, wenn die Raumtemperatur wieder erreicht wird. TiFe ist kostengünstig, hat aber nur geringe Kapazität  $H_2$  aufzunehmen und braucht einen hohen Betriebsdruck und -temperatur. [33] Teilweises Substituieren mit anderen Elementen, um die Eigenschaften zu verändern ist auch bei diesem Typ üblich z. B. mit Mn:  $TiFe_{0,85}Mn_{0,15}$ . [29]

### **Magnesium Hydrid - $MgH_2$**

Magnesium bringt viele der in Hydriden gesuchten Eigenschaften mit sich. Zu den Vorteilen zählen ein geringer Preis, hohe Wasserstoffaufnahmekapazität von 7,7 Gew.-%, Temperaturbeständigkeit, ist vibrationsabsorbierend, Umkehrbarkeit und Rezyklierbarkeit und die höchste Energiedichte von allen reversiblen Hydriden (9 MJ/kg Mg). Nachteile sind eine relativ langsame Kinetik, hohe thermodynamische Stabilität, daraus ergibt sich eine hohe Desorptionenthalpie und Desorptionstemperatur von 300 °C bei 1 bar. [51]

### **Eigenschaften**

Metallhydride finden in einer Vielzahl von Bereichen Anwendung, die beiden interessantesten sind Batterien und die Wasserstoffspeicherung. [33]

Bei der Wasserstoffspeicherung bietet Metallhydrid viele Vorteile aber auch Nachteile. Bezüglich der Eigenschaften ist oft ein Kompromiss einzugehen, da die Verbesserung einer Komponente häufig die Verschlechterung einer anderen zur Folge hat. Beispielsweise wirkt sich die Zugabe einer Komponente positiv auf die Kinetik aus, aber dafür sinkt die  $H_2$ -Kapazität. [51]

Vorteile gegenüber flüssigem oder komprimiertem Wasserstoff sind die Kompaktheit, Speicherung bei Umgebungsbedingungen, und Möglichkeit der Anpassung an verschiedene Temperatur- und Druck-Anforderungen.

Zu den Nachteilen zählen der schlechte Wärme- und Massentransport. Ein weiterer Nachteil, der beim Kontakt mit Wasserstoff auftritt, ist die Sprödigkeit. Einzelne Wasserstoffatome dringen in winzige Hohlräume des Metalls ein und erzeugen einen wachsenden Druck, der im schlimmsten Fall zum Bruch des Materials führt. [37]

Vor- und Nachteile [10]:

- + sichere, kompakte Speicherung im Vergleich zur flüssigen und gasförmigen Variante

- + der desorbierte Wasserstoff ist ultrarein
- + niedrige Drücke
- + hohe volumetrische Speicherdichte
  - schwere Speicher
  - niedrige gravimetrische Speicherdichte
  - geringe Reichweite
  - lange Betankungszeit

Wichtige Eigenschaften von Materialien, die für einen guten Speicher ausschlaggebend sind [51]:

- hohe spez. Wasserstoff-Kapazität pro Masse und Volumen
- hohe Stabilität gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit für eine lange Lebenszeit
- hohe Sicherheit
- geringe Abspaltungstemperatur
- mäßiger Abspaltungsdruck
- geringe Bildungswärme
- geringe Wärmedissipation während der exothermen Hydridbildung
- beschränkte Verluste während dem Laden und Entladen
- schnelle (Reaktions)kinetik
- geringe Kosten fürs Recyclen
- Reversibilität
- Zyklizität

Der Einsatz von Metallhydriden in Autos bietet sich an, da die erforderlichen Drücke und Temperaturen niedrig sind trotz der hohen volumetrischen Dichte. Damit stellen sie eine sichere Methode zum Speichern dar. Für diese Anwendung werden Metallhydride niedriger Desorptionstemperatur verwendet, da zur Desorption von Hochtemperatur-Hydriden die

Energie der Auspuffgase nicht ausreichen würde. [45] Außerdem ist es wichtig, dass sie rasche Ab- und Desorptionszeiten haben und dass sie günstig sind.

Es wird ständig nach Möglichkeiten gesucht die Eigenschaften zu verändern, wie die hohe Desorptionstemperatur zu reduzieren oder den Lade- und Entladevorgang zu beschleunigen. Eine Möglichkeit ist die Veränderung der Mikrostruktur der Hydride durch Kugelmühlen (mechanisches Legieren) mit Elementen, welche die Stabilität der Hydride verringert. Zusätzlich werden passende Katalysatoren eingesetzt, um die Reaktionskinetik zu verbessern. [49] [51]

Bisher erfüllt jedoch keines der behandelten Hydride alle gewünschten Anforderungen. Es wird weiter geforscht an neuen Materialzusammensetzungen, Katalysatoren, verschiedene Herstellungsverfahren wie z. B. das Kugelmühlen.

### **Kugelmühlen**

Kugelmühlen (engl. ball milling) ist ein Verfahren zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften. Die Metalloberfläche ist ein wichtiger Faktor bzgl. der Aufnahme und Abgabe des Wasserstoffs. Doch die Diffusion ins Material an sich ist nicht das Problem. Wenn die Reaktion abläuft, bildet sich nach und nach eine nahezu undurchlässige Hydridschicht, wodurch das weitere Eindringen in das Material erschwert wird [27]. Sauerstoffkontakt verringert ebenfalls die Absorptionsrate aufgrund der Bildung einer stabilen Sauerstoffschicht [61]. Beim Kugelmühlen wird die Oberfläche bearbeitet, wodurch sie vergrößert wird. Es kommt zur Bildung von Mikro/Nanostrukturen und Defekten an der Oberfläche und im Inneren, welche ein leichteres Eindringen des Wasserstoffs ermöglichen. Die Eigenschaften des Speichermaterials können dadurch verändert werden.

Zu den Vorteilen zählen gute Kristallmorphologie, Verbesserung der Kinetik, der Oberflächenaktivitäten und -eigenschaften verglichen mit anderen Methoden. In [35] wurden die Unterschiede zwischen gemühltem und nicht gemühltem Magnesiumhydrid ( $\text{MgH}_2$ ) untersucht. Die spezifische Oberfläche ist durch das Mühlen 10-fach verringert. Bei der gemühlten Methode ist eine schnellere Wasserstoff-Desorptionskinetik, Verringerung der Aktivierungsenergie und eine insgesamt Erhöhung der Kinetik zu beobachten. Die Aktivierungsenergie und Temperatur bei der Desorption sind wesentlich kleiner. [60] [51]

## **3.5 Geometrische Formgebung der Materialien**

Bei der geometrischen Form des Metallhydrids spielt die Anwendung eine große Rolle. In Wirbelschichtreaktoren wird feines Metallhydridpulver verwendet, da es fluidisiert wird.

In anderen Reaktoren kann das MeH, zu Pellets oder Barren verpresst, schichtweise gelagert werden. Dabei sind die Wechselwirkungen zwischen zwei aneinander grenzenden MeH-Wänden zu berücksichtigen, wie z. B. die Wärmeleitung. Die Wärmeausbreitung verändert sich je nachdem ob zwischen den MeH-Komponenten ein Luftspalt vorhanden ist oder nicht.

Eine weitere Möglichkeit wäre die Herstellung mehrerer übereinander gestapelter Barren, die dem Radius des Speichertanks entsprechen. Dabei befindet sich in der Mitte ein Sinterrohr von wo der Wasserstoff ins MeH eintritt. Die Produktion solcher Barren stellt sich aufgrund der Sprödigkeit des Materials als aufwendig dar.

### 3.6 Tankformen

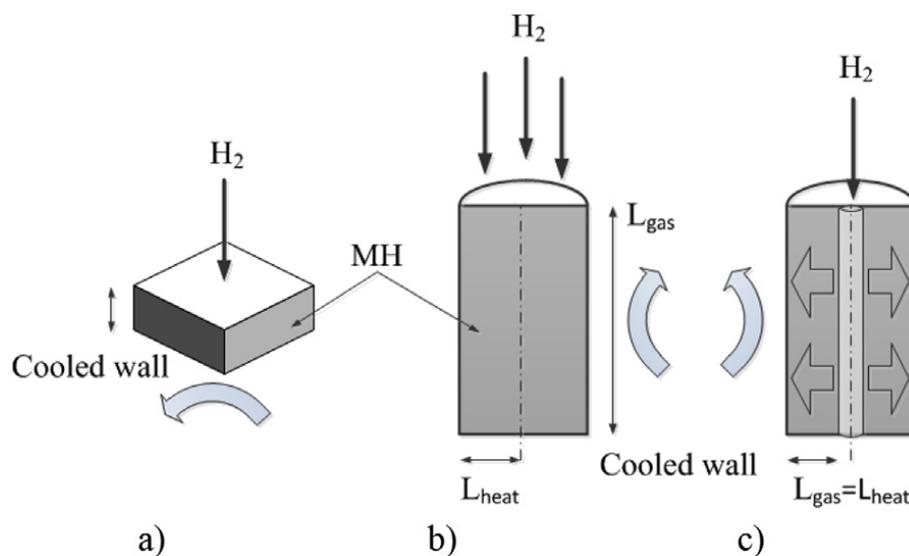


Bild 3.6: Wasserstoffzufuhr bei ebenen und zylindrischen Tanks [41]

In einem Metallhydrid-Speichersystem befinden sich zwei Hauptkomponenten: das Wärme Steuerungssystem und der Druckbehälter. Das Steuerungssystem kontrolliert den Wärmehaushalt, der für die Desorption und Absorption notwendig ist und auch eine wichtige Rolle für die Lade- und Entladezeiten spielt. In dem Druckbehälter befindet sich das Metallhydrid. [41] Für diesen Behälter wurden viele verschiedene Tankformen entwickelt, aber generell existieren zwei Standardformen aus denen sich die meisten anderen in irgendeiner Art und Weise herleiten lassen: der ebene und der zylindrische Tank.

## **Ebener Tank**

Bei den ebenen Tanks gibt es die rechteckige und die runde Form, letztere wird auch Scheibenform genannt. Dieser Reaktortyp ist relativ flach, seine Höhe ist im Vergleich zu seiner Scheibenlänge relativ klein. Die Hydrierung erfolgt axial auf der einen Seite, während auf der anderen Seite der Scheibe der Wärmetransport stattfindet. Die Wasserstoffzufuhr der ebenen und zylindrischen Tanks ist in Abbildung 3.6 zu erkennen. Der ebene Tank hat eine schnelle Reaktionskinetik und seine große Fläche begünstigt den Wärmetransport. Allerdings wird - anders als beim röhrenförmigen Reaktor - das Zusammenbauen aus einzelnen Einheiten dadurch erschwert, dass der Wärme- und Massentransport auf jeweils einer Seite stattfindet. [59] Von Nachteil ist sein geringes Volumen und die begrenzten Transportmöglichkeiten für Wärme. [41]

## **Zylindrischer Tank**

Bei den zylindrischen Tanks ist eine radiale oder eine axiale Wasserstoffzufuhr möglich, wie in Abbildung 3.6 zu erkennen. Er gleicht im Aufbau zwei konzentrischen Zylindern, wobei sich im Inneren das Metallhydrid und im äußeren das Kühlmedium befindet. Bei der radialen Variante befindet sich in der Mitte des Metallhydrids das poröse Filterrohr für die Versorgung mit dem Wasserstoff. Der Wärmetransport findet über die Außenwand statt. Der große Vorteil dieser Variante ist der einfache, standardisierte Aufbau, sodass die Anlage mit einzelnen Einheiten beliebig vergrößert werden kann. Das System kann sowohl von innen als auch von außen gekühlt bzw. beheizt werden. Aufgrund der Symmetrie ist eine gleichmäßige Verteilung der Drücke und Belastungen gewährleistet, womit das System auch hohen Drücken standhalten kann und sich damit gut für Hochdrucktanks eignet. Auch der Wärme- und Stoffübergang wird dadurch vereinfacht. Um eine gute Wärmeleitung zu garantieren, kann das einzelne Rohr nicht beliebig dick werden. Um dennoch genug Volumen zur Verfügung zu stellen, wird es einfach verlängert. Das Seitenverhältnis von Höhe zu Durchmesser ist daher üblicherweise größer als 10. [59] [41]

## **Kammerförmiger Tank**

Eine weitere Kategorie ist der kammerförmige Tank, der manchmal auch als eine Untergruppe der zylindrischen Tanks dazugezählt wird. Bei diesem befindet sich das Metallhydrid in einem großen zylindrischen oder kubischen Behälter. Diese Variante bietet mehr Platz zur Speicherung als die beiden vorigen. Er wird typischerweise für Hochdrucktanks sowie für Simulationen und Tests eingesetzt. Es ist möglich den Wärmetauscher inner-

halb des Metallhydrides anzubringen, was auch als erste Generation der Hochdrucktanks bezeichnet wird. [41]

# Kapitel 4

## Branchenscreening / Systemanalyse

Aufgabenstellung in diesem Kapitel ist es, die Einsatzmöglichkeiten von Wasserstoff zu thematisieren. Abbildung 4.1(a) und Abbildung 4.1(b) vergleichen zunächst die prozentuelle weltweite Produktion und den Verbrauch von Wasserstoff.

### **Produktion**

Knapp 50 % des Wasserstoffs haben ihren Ursprung aus Erdgas, 30 % aus Öl, 15 % aus Kohle und nur 4 % aus der Elektrolyse.

### **Verbrauch**

Etwa 50 % des Wasserstoffs werden für die Ammoniakproduktion verwendet, knapp 40 % für Raffinerien, ein kleiner Teil für die Methanolproduktion und 1 % für Luft- und Raumfahrt. Ein Rest von einigen Prozent verbleibt für die Chemie-, Lebensmittel-, Microchip- und Metallindustrie. Der größte Teil des produzierten Wasserstoffs wird gleich an der Produktionsstelle verbraucht.

## 4.1 Wasserstoffproduktion

Die Wasserstoffgewinnung kann ihren Ursprung aus verschiedenen Quellen haben, daraus ergeben sich vielerlei Möglichkeiten Wasserstoff herzustellen. Im Allgemeinen sind die Ausgangsprodukte entweder Kohlenwasserstoffe aus fossilen Energieträgern oder Wasser. Die häufigsten Quellen sind nach Abbildung 4.1(a) Erdgas, Öl und Kohle. Nur ein geringer Anteil des Wasserstoffs stammt aus der Elektrolyse von Wasser.

Neben den erwähnten Methoden existieren noch viele weitere, wie in Abbildung 4.2 zu erkennen ist und im Folgenden kurz aufgelistet wird.

- Elektrolyse

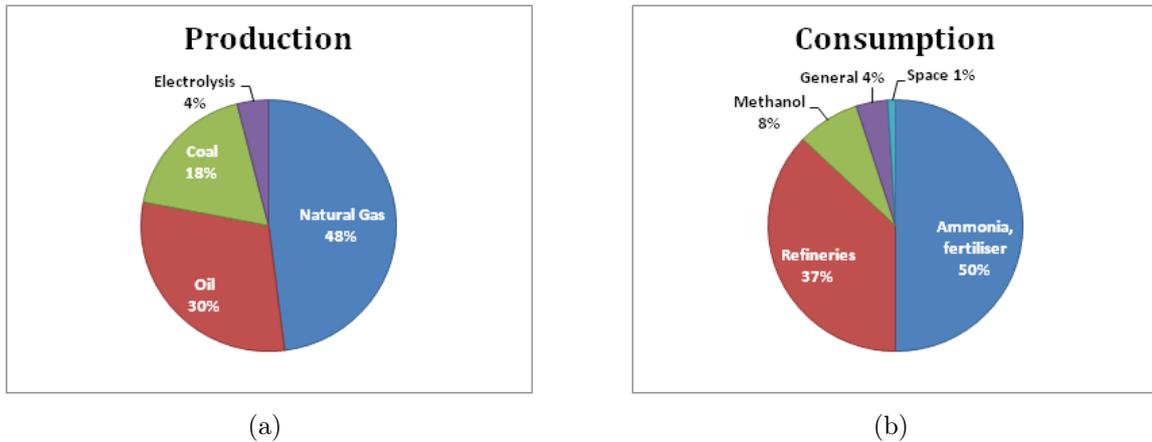


Bild 4.1: Gegenüberstellung von (a) der Produktion und (b) dem Verbrauch von Wasserstoff [17]

- Dampfreformierung
- Partielle Oxidation
- Autotherme Reformierung
- Plasmareformierung
- Ammoniakreformierung
- Benzinreformierung
- Kohlevergasung (Koksgas)
- Ethylenproduktion
- Thermolyse
- Photolyse/Photoelektrolyse
- Thermochemisches, photoelektrochemisches Wassersplitting
- Biomassevergasung

## Elektrolyse von Wasser

Mittels Elektrolyse wird Wasser in seine Wasserstoff- und Sauerstoffatome gespalten. Dabei wird durch das Wasser elektrischer Strom geführt, um die Moleküle aufzutrennen. Der Betriebsdruck kann zwischen 1 - 200 bar variieren und allgemein gilt, je höher der Druck,

desto besser ist der Wirkungsgrad, [28]. Gegenwärtig führen geringe Wirkungsgrade zu hohen Kosten und machen die Elektrolyse nicht wettbewerbsfähig gegenüber den fossilen Brennstoffen.

Optimierungen in diesem Bereich sind von großem Nutzen für die Verbreitung von erneuerbaren Energien und bringen auch viele Vorteile mit sich. Die Elektrolyse an sich ist nicht an einen Standort gekoppelt, sie kann überall betrieben werden, wo es Wasser und Strom gibt. Sie ermöglicht einen komplett sauberen Weg zur Wasserstoffproduktion, wenn die Energie aus erneuerbaren Produzenten stammt und bietet auch Unabhängigkeit von fossilen Energieträgern. [37]

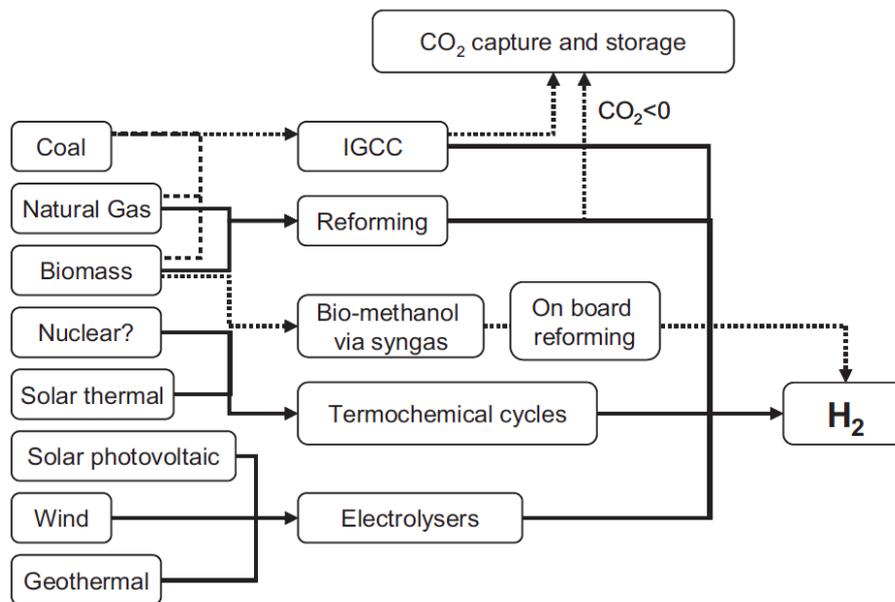


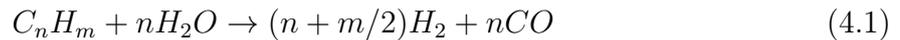
Bild 4.2: Die Produktionsmethoden von Wasserstoff [15]

## Reformierung von fossilen Brennstoffen

Wie in Abbildung 4.1(a) zu erkennen, erfolgt der Großteil der Wasserstoffproduktion aus fossilen Brennstoffen. Die Dampfreformierung ist das verbreitetste Herstellungsverfahren, da rund 50 % des Wasserstoffs auf diese Weise hergestellt werden. Sie stellt Wasserstoff her aus kohlenstoffhaltigen Energieträgern wie Erdgas, Leichtbenzin, Methanol, Biogas oder Biomasse. Im Allgemeinen eignen sich alle fossilen Kraftstoffe mit einem hohen Anteil an Wasserstoff-Molekülen. Der Wirkungsgrad heutiger Dampfreformer liegt bei über 80 %. Es braucht je nach Anlage ca.  $0,45 \text{ m}_N^3$  Erdgas um  $1 \text{ m}_N^3$  Wasserstoff zu produzieren.

Der Prozess ist in zwei Schritte eingeteilt, wie aus den Reaktionsgleichungen 4.2 und 4.3 zu erkennen ist. Zuerst reagiert Methan (aus Erdgas) mit Wasserdampf unter Wärmezufuhr.

Daraus entstehen 3 Teile Wasserstoff und ein Teil Kohlenmonoxid. Dabei unterstützen Nickel-Katalysatoren die Reaktion. Als nächstes wird in katalytischen Konvertern, auch Shift-Reaktoren genannt, das Kohlenmonoxid mit Wasserdampf in Kohlendioxid und wiederum Wasserstoff umgewandelt. Die allgemeine Gleichung für die Dampfreformierung lautet:



Reformierung von Erdgas:



$$\Delta H = +206,2 \text{ kJ/mol, endotherm}$$

Shift-Reaktion:



$$\Delta H = -41,2 \text{ kJ/mol, exotherm}$$

Bei dieser Form der Herstellung überwiegen zwar Vorteile wie günstige Kosten, und relativ einfacher Zugang zu den notwendigen Rohstoffmaterialien, aber sie sehen sich auch mit Problemen konfrontiert, wie Umweltverschmutzung, Emissionen, Treibhauseffekt, usw. [37]

## Reinigung

Die Reinheit des Wasserstoffs spielt für bestimmte Anwendungen eine große Rolle. Beispielsweise reagieren die Katalysatoren einiger Brennstoffzellen empfindlich auf Verunreinigungen und andere Rückstände im Wasserstoff wie Kohlenmonoxid. Auch der Schwefelgehalt ist unter einem bestimmten Wert zu halten, da sonst Katalysatoren in denen Edelmetalle enthalten sind, vergiftet würden. Um das zu verhindern, wird der Wasserstoff gereinigt. Einige Verfahren werden im Folgenden kurz vorgestellt, wobei das PSA-Verfahren (Pressure Swing Adsorption = Druckwechsel-Adsorption) das verbreitetste ist. Es ist oft üblich eine Kombination mehrerer Verfahren einzusetzen. [4]

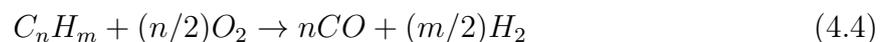
Reinigungsverfahren nach [4]:

- Druckwechsel-Adsorption (PSA)
- Entschwefelung
- Hochtemperatur-Diffusion durch Metallmembranen
- Verflüssigung
- Niedertemperatur-Diffusion durch Polymermembranen
- Kohlenstoffdioxid-Wäsche mit nachfolgender Methanisierung
- selektive, katalytische Oxidation von Kohlenmonoxid an Platin- oder Rutheniumkatalysatoren

## Partielle Oxidation

Bei der partiellen Oxidation wird der Brennstoff (wie Erdgas oder andere Kohlenwasserstoffe) und Luft unter Sauerstoffmangel (substöchiometrisch) teilweise verbrannt und setzen dabei Wärme frei. Diese Wärme wird für die restliche Reaktion weiter eingesetzt und zum Schluss entsteht ein wasserstoffreiches Gas. Es gibt 2 Arten: thermische partielle und katalytische partielle Oxidation. Der Wirkungsgrad liegt bei ca. 70 %. Die partielle Oxidation ist für rund ein Viertel der Wasserstoffproduktion verantwortlich und kommt vor allem in Raffinerien zum Einsatz, da dort die benötigten Rohstoffe schon vorliegen. [4] [29]

Die allgemeine Reaktion [29] ist in Gleichung 4.4 dargestellt.



## Autotherme Reformierung

Die autotherme Reformierung kombiniert die Dampfreformierung und die partielle Oxidation. In diesem Fall wird jedoch die benötigte Wärme selbst produziert. Die Luftmenge für die Reaktionen wird genau angepasst. Damit wird ermöglicht die bei der Reformierung benötigte Wärme durch die Verbrennung zu liefern. Daraus ergibt sich ein verbesserter Wirkungsgrad. Sie bietet im Vergleich zu den anderen 2 Methoden einen schnelleren Start und ist dynamischer. Diese Eigenschaften sind für Anwendungen im großen Maßstab aber nicht unbedingt notwendig. Ein Nachteil ist, dass mehr Stickstoffoxide anfallen und daher die Nachreinigung sich aufwendig gestaltet. [4]

## 4.2 Wasserstoffeinsatz

Wasserstoff findet in vielen Industriezweigen Anwendung. Er ist unentbehrlich für die Landwirtschaft, da daraus Ammoniak und in weiterer Folge Düngemittel hergestellt werden, ohne die die weltweite Nahrungsmittelversorgung mit großen Problemen konfrontiert wäre. Ein weiterer großer Zweig für Wasserstoff sind Raffinerien. Fast 40 % des Wasserstoffs werden dort verwendet zur Verarbeitung von fossilen Brennstoffen, bei Prozessen wie Hydrocracken, Hydrodesulfurisierung und Hydrodealkylation usw. Ein kleiner Teil wird für die Methanolherstellung eingesetzt und der Rest für die Raumfahrt (als Energiequelle), in der Lebensmittelindustrie, als Kühlmittel usw. [29]

### Ammoniak

Wie aus Abbildung 4.1(b) ersichtlich, wird der hergestellte Wasserstoff zur Hälfte für die Ammoniakproduktion eingesetzt. Sie ist somit der größte Verbraucher von Wasserstoff. Mit dem Haber-Bosch-Verfahren, das anfang des 20. Jahrhunderts entwickelt wurde, wird Ammoniak hergestellt für Düngemittel und Sprengstoffe. Ammoniak ist eines der Hauptbestandteile der meisten Düngemittel und ist daher für die Landwirtschaft unersetzlich.

Durch das Haber-Bosch-Verfahren wurde es möglich Ammoniak zu synthetisieren indem Wasserstoff und Stickstoff mithilfe eines Katalysators bei hohen Drücken und Temperaturen miteinander reagieren. Der Katalysator ist notwendig, um die Reaktion zu beschleunigen. Der Wasserstoff stammt aus der Dampfreformierung von Methan und der Stickstoff aus der Verflüssigung von Luft. Zusammen reagieren sie nach der Reaktionsgleichung 4.5 und bilden Ammoniak:



### Industrieller Einsatz

Wasserstoff wird aufgrund seiner Vorteile für viele industrielle Zwecke verwendet. Tabelle 4.1 führt einige dieser Anwendungen in Österreich auf.

### Wasserstoff als Energiespeicher - Überschussenergie

Wasserstoff kann auch als Energiespeicher dienen. Liefern Grund-, Mittel- und Spitzenlastkraftwerke mehr Energie als verbraucht wird, liegt ein Überschuss vor. Für diesen Fall sind Speichertechnologien gefragt.

Tabelle 4.1: Firmen mit Wasserstoffeinsatz

Firmen	Verfahren
Voestalpine	Haubenglühen
Boehlerit	Hartmetallproduktion
Ceratizit	Plansee
Reutte	Hart- und Sintermetalle
Miba	Sintern unter H <sub>2</sub> -/N <sub>2</sub> -Gemischen
Wolfram	Bergbau
Sandvik-Konzern	Reduktion von Wolfram
Sandvik-Konzern	Carburierungsreaktion
Treibacher	Sondercarbide und Wolframcarbide
Ebner	Industrieofenbau
Böhler	H <sub>2</sub> einatz fraglich

Eine Form der Speicherung ist Power-to-Gas (PFG). Dabei stellt eine Elektrolyse mittels Wasser und dem überschüssigen Strom Wasserstoff her, welcher dann gespeichert wird. Bei Bedarf wird dieser dann wieder abgegeben bzw. verstromt. Die Speicherung des Wasserstoffs erfolgt dann z. B. in einem Metallhydrid-Speichersystem.

Zunächst soll dafür die Lage in Österreich ermittelt werden.

### Österreichische Energiewirtschaft

Nach Angaben des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft betrug der Bruttoinlandsverbrauch im Jahre 2013 394.444 GWh bzw. 1.420 PJ. [2]

Die inländische Energieerzeugung beträgt 540 PJ und deckt 38,1 % des Bruttoinlandsverbrauchs. Der Rest muss importiert werden. Dieses Verhältnis der inländischen Erzeugung zum Bruttoinlandsverbrauch wird auch Eigenversorgungsgrad genannt und war in der Mitte des letzten Jahrzehnts auf 29 % gesunken. Erneuerbare Energien inklusive Wasserkraft haben bereits einen Anteil von 75,4 % (vgl. 1990: 61,4 %) der inländischen Energieproduktion. [2]

Die Energieexporte im Jahr 2012 setzen sich zusammen aus 53,1 % Erdgas, 24,5 % Öl, 17,8 % Strom und 4,5 % erneuerbare Energieträger. Die Energieimporte im Jahr 2012 setzten sich zusammen aus 43,1 % Öl, 37,0 % Erdgas, 10,6 % Kohle, 6,4 % elektrischer Energie und 3,0 % erneuerbaren Energieträgern. Österreich ist auf den Import von Energien angewiesen, die Importe übersteigen die Exporte sogar um ein Vielfaches. Betrachtet man den energetischen Energieverbrauch in Österreich entfallen ungefähr 20 % davon für den elektrischen Strom. Dieser wird fast vollständig aus der inländischen Eigenversorgung gedeckt. Was die restliche Energieversorgung angeht, besteht vor allem für Öl und Gas

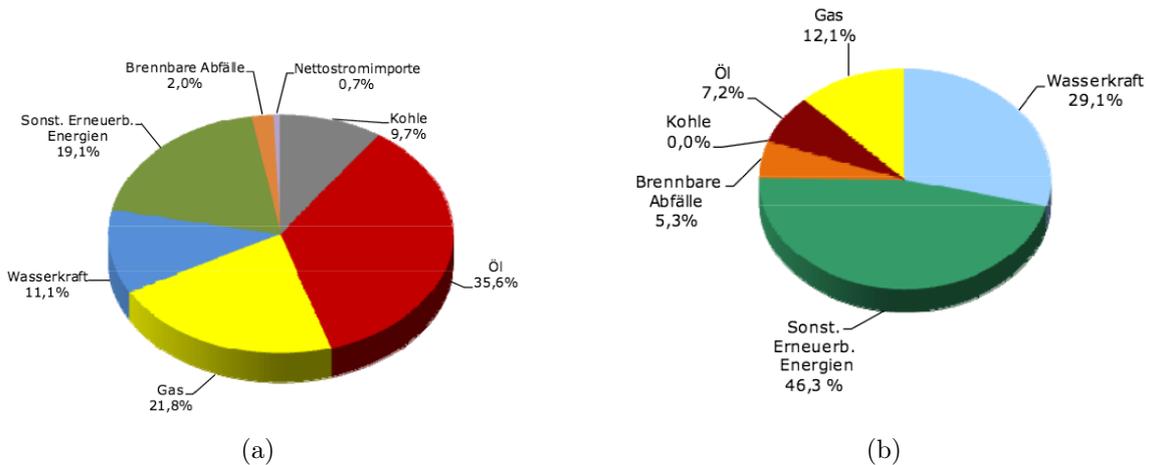


Bild 4.3: (a) Bruttoinlandsverbrauch und (b) inländische Energieerzeugung von Österreich [2]

ein Importbedarf. Die Nettoimporttangente, der Quotient aus Importsaldo und Bruttoinlandsverbrauch, bezeichnet die Importabhängigkeit der Energieversorgung und beträgt 63,7 % (vgl. 2006: 72,4 %). [2]

In den Jahren 2005 - 2012 ist die inländische Energieerzeugung um 29 % angestiegen, wobei dazu zu sagen ist, dass der Kohleabbau eingestellt wurde und die erneuerbaren Energien weiter ausgebaut. Die sonstigen erneuerbaren Energien (ausgenommen der Wasserkraft) sind um beachtliche 45 % gestiegen, mit steigender Tendenz. [2]

## Überschuss

In Zukunft wird der Anteil der schwankenden erneuerbaren Energien weiter wachsen, wie auch schon im vorigen Kapitel angedeutet. Die Überschussenergie, die derzeit üblicherweise mit Pumpspeicherkraftwerken zu regulieren ist, wird dadurch häufiger auftreten. Mit der Verbreitung dieser Energien werden daher Speichertechnologien unerlässlich, um deren Schwankungen auszugleichen.

In Abbildung 4.4 ist die Überschussenergie, die von den erneuerbaren Energien erzeugt wird im Vergleich zum Lastprofil dargestellt. Dabei wird deutlich, dass gerade bei den erneuerbaren schwankungsanfälligen Energielieferanten zu manchen Zeiten ein Überschuss an Energie vorliegt. Um ein gleichmäßig ausgelastetes Netz zu gewährleisten, werden Wege gesucht, um diese Überschüsse einzuspeichern bis sie wieder benötigt werden.

In [36] wurden 4 Speichersysteme auf ihre Eignung untersucht. Bei der Graphik 4.5 stehen die Elektrizitätsüberschüsse und die variablen Systemkosten für diese 4 Szenarien im Vergleich. Die 4 Strukturen bestehen einmal aus dem Basissystem allein und dreimal aus dem

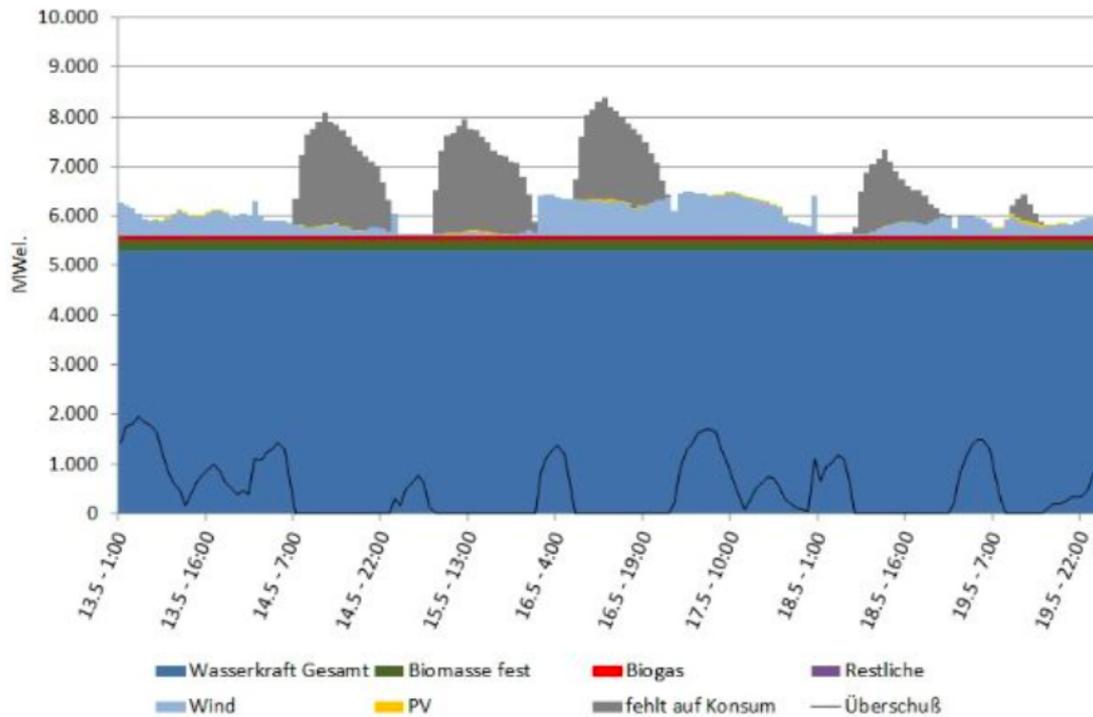


Bild 4.4: Lastprofil von Erneuerbaren Energieträgern in Österreich [34]

Basissystem mit jeweils 8 GW Kurzzeitspeicher, Power-to-Gas (P2G) und Power-to-Heat (P2H). Der Kurzzeitspeicher verändert an der Überschussenergie und auch an den Kosten nur vernachlässigbar wenig gegenüber der Basissituation und eignet sich daher nicht. P2H und P2G sind beide erfolgreich bei der Verringerung des langfristigen Überschusses, von 70 TWh/a auf jeweils 40 bzw. 30 TWh/a, wobei P2G sichtlich effektiver ist. Auch verringern sich die Kosten bei diesen beiden Varianten, aber diesmal mehr bei P2H. Bezüglich der Überschüsse schneidet also P2G und bezüglich der variablen Kosten P2H am besten ab. In den behandelten Modellen in [36], die aus [22] herangezogen wurden, sind die Kosten am geringsten, wenn eine Kombination von beiden P2G und P2H gegeben ist. [36]

**Wärmestrom** Da bei einem Metallhydridspeicher Wärme- und Wasserstoffmassenstrom alternierend auftreten, wäre es optimal nicht nur für den Wasserstoff sondern auch für den Wärmestrom eine Anwendung zu finden. Der Wärmestrom, der während des Speichervorganges im Metallhydrid freigesetzt wird, kann z. B. ins Fernwärmennetz eingespeist werden, wie in Skizze 4.6 gezeigt.

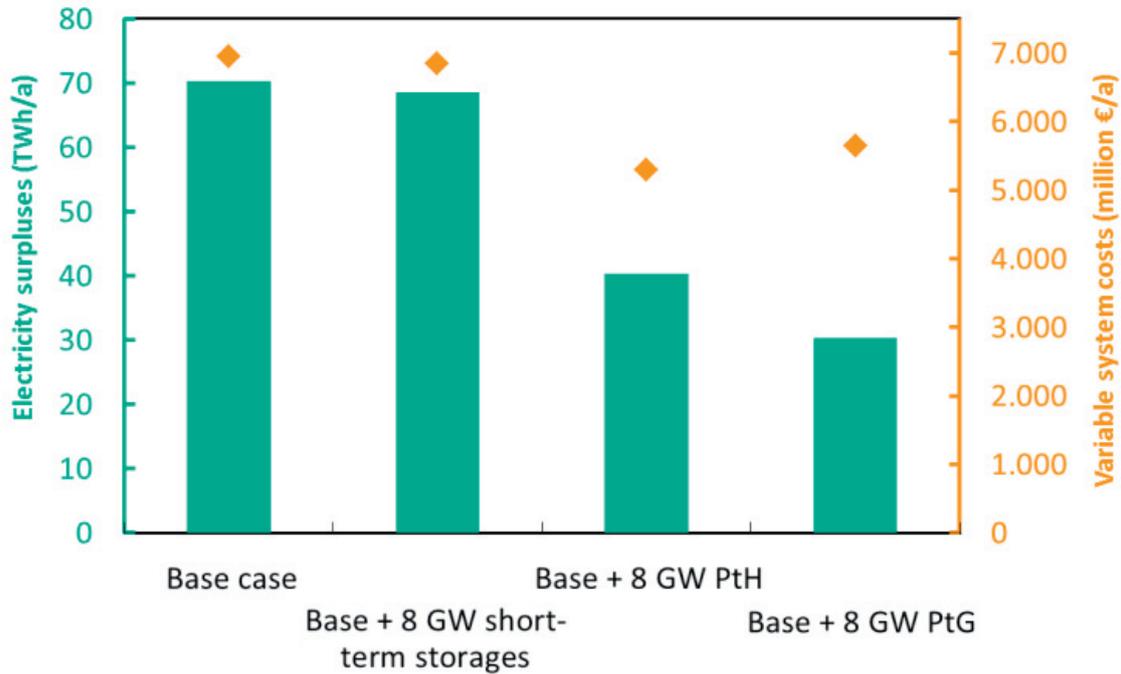


Bild 4.5: Vergleich von 4 Speicherszenarien [36]

### 4.3 Beispiel Haubenglühen

In Tabelle 4.1 sind einige der bekanntesten Verwendungszwecke für Wasserstoff in Österreich aufgelistet. Eines dieser Verfahren ist das Haubenglühen und soll in Kombination mit einem Metallhydridspeicher genauer betrachtet werden. Beim Haubenglühen wird unter einer Haube Metall gegläht. Sauerstoff darf in dieser Umgebung nicht vorhanden sein, daher wird in einer Wasserstoffatmosphäre mit einem kleinen Überdruck gegläht. Nach der Anwendung wird der Wasserstoff verbrannt oder entsorgt.

Im Allgemeinen gibt es bei Chargen mit bis zu 100 t Gewicht, wie es beim Haubenglühen der Fall ist, viel Potential für Einsparungen von Brennstoff (Erdgas), Inertgas (Wasserstoff) und elektrischer Energie. Auch die durchschnittliche Feuerungszeit kann reduziert werden.

Während es früher üblich war den überschüssigen Wasserstoff einfach zu verbrennen, werden heutzutage immer mehr Systeme zum Recyceln und weiterverwenden von Wasserstoff entwickelt. Die Fragestellung in diesem Kapitel ist daher, herauszufinden, wieviel eingespart werden kann, wenn der Wasserstoff wiederverwendet anstatt verbrannt wird.

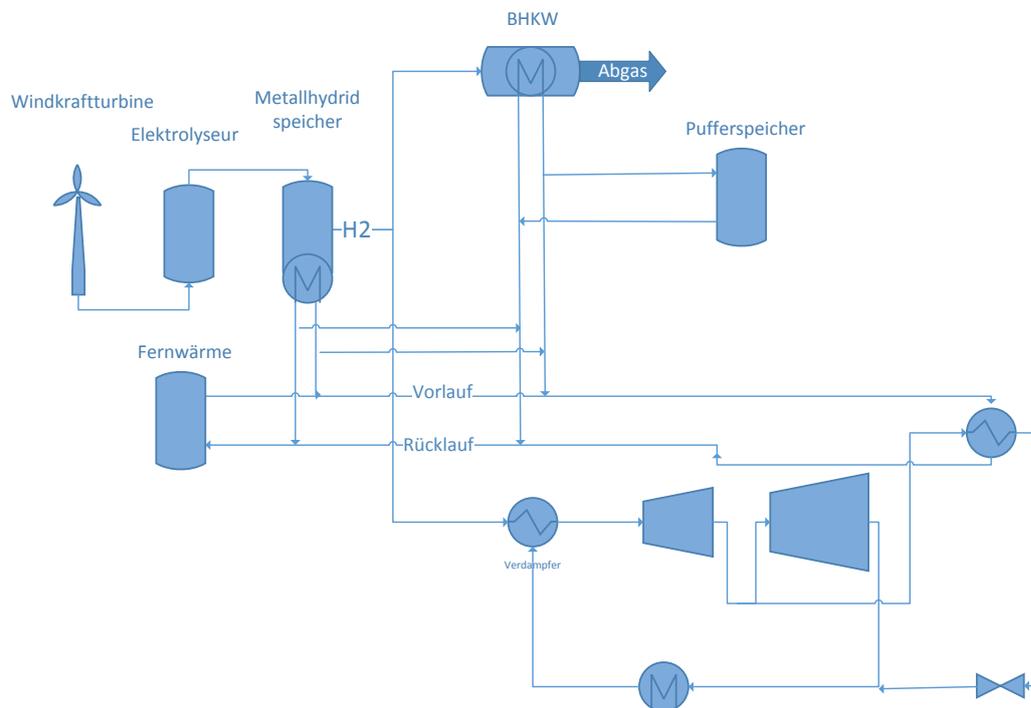


Bild 4.6: Anlagenschaltbild eines Metallhydridspeichers mit Kopplung an ein Fernwärmenetz

Es gibt verschiedene Wege Ressourcen einzusparen, entweder durch Veränderung des Arbeitsvorgangs (z. B. Arbeitsprozessoptimierung) oder durch Ergänzung von Arbeitsschritten (z. B. Säuberungsprozesse).

Eine Möglichkeit durch Veränderungen einen reduzierten Verbrauch zu erreichen, ist in [50] präsentiert worden. Sie zeigt, dass durch einen neuen Feuerungsplan mit optimierten Heizvorgängen viele Einsparungen realisierbar sind. So erlaubt eine erhöhte Heizrate bei Temperaturen unter 500 °C kürzere Heizperioden. Der ausgearbeitete Heizvorgang verlangt das Gas anfänglich auf 450 °C aufzuheizen bei einer Rate von 125 °C/h (max. erlaubte Rate), anschließend für 1 h ruhen zu lassen und dann auf Soll-Temperatur  $T_{set}$  von z. B. 650 °C zu bringen mit einer Rate von 50 °C/h. [50]

Eine Ergänzung des Prozesses bietet die Möglichkeit den verwendeten Wasserstoff nach dem Haubenglühen zu reinigen und anschließend in einem Speicher bis zur nächsten Anwendung ein- und auszuspeichern. Es wurden bereits Entwicklungen in diesem Bereich durchgeführt von verschiedenen Seiten, wie z. B. vom Unternehmen H2Gen Innovations Inc. mit dem MARS System. [23]

Im Folgenden wird ein System mit den 3 Komponenten: Haubenglühofen, Säuberungsanlage und Speicherungsanlage genauer betrachtet.

### **Kurze Einführung in den Haubenglühvorgang**

In einem Haubenglühofen befinden sich um die 3-6 Wicklungen, abhängig von erlaubter Beladungshöhe und Breite der Wicklungen. Sie werden auf einer Basis aufeinander gestapelt mit gerillten Konvektorplatten zwischen den Wicklungen. Abbildungen 4.7(a) und 4.7(b) verdeutlichen wie es im Inneren eines einreihigen Ofens aussieht. Anschließend wird die innere Hülle auf die Wicklungen gesetzt und abgedichtet. Die Luft im Inneren wird mit dem Inertgas Wasserstoff ersetzt und ein Ventilator bringt das Gas zum Zirkulieren. Jetzt müssen die Wicklungen erwärmt werden. Das geschieht mit einem Ofen dessen Brenner die Wand der Innenhülle erhitzen, wodurch sich der Wasserstoff langsam erhitzen. Dieser wiederum erwärmt dann die Wicklungen. Mithilfe der Konvektoren erreicht er den gesamten Bereich. Beim Haubenglühen ist es erforderlich, dass alle Wicklungen eine bestimmte Temperatur erreichen. Um das zu bewerkstelligen, wird das Inertgas auf eine Temperatur erhitzt, die ein wenig höher ist als die gewünschte und konstant gehalten. Hat jede Wicklung an jeder Stelle die gewünschte Temperatur, wird der Ofen abgeschaltet. Anschließend wird nach einer Ruhepause, die bis zu einer Stunde dauern kann, die Kühlhaube aufgesetzt. [50]

Früher wurde Stickstoff verwendet, der später jedoch durch Wasserstoff ersetzt wurde. Wasserstoff wird präferiert aufgrund seiner vielen guten Eigenschaften wie der geringeren Dichte und der hohen Wärmeleitfähigkeit und damit besseren Performance. Ein Nachteil ist jedoch der höhere Preis. [23]

Abbildung 4.7(b) zeigt den Wärmetransport innerhalb des Ofens. Dabei werden die Wicklungen einerseits vom Wasserstoff erwärmt und andererseits von den Konvektoren. Zusätzlich wird der äußere Bereich auch von der Wärmestrahlung der Wände erwärmt. In Abbildung 4.8 sind die verschiedenen Schichten des Glühofens nacheinander dargestellt.

### **Beispiel**

Es soll nun anhand eines eigenen Beispiels die benötigte Wasserstoffmenge bestimmt werden. Rund 60 zylindrische Behälter, wie im Beispiel von [23], mit einem ungefähren Durchmesser von 3 m und einer Höhe von 5 m werden betrachtet. Ein Überdruck von 10 mbar wird angenommen und die Metallwicklungen werden in einer 100 %-igen Wasserstoffatmosphäre geglüht.

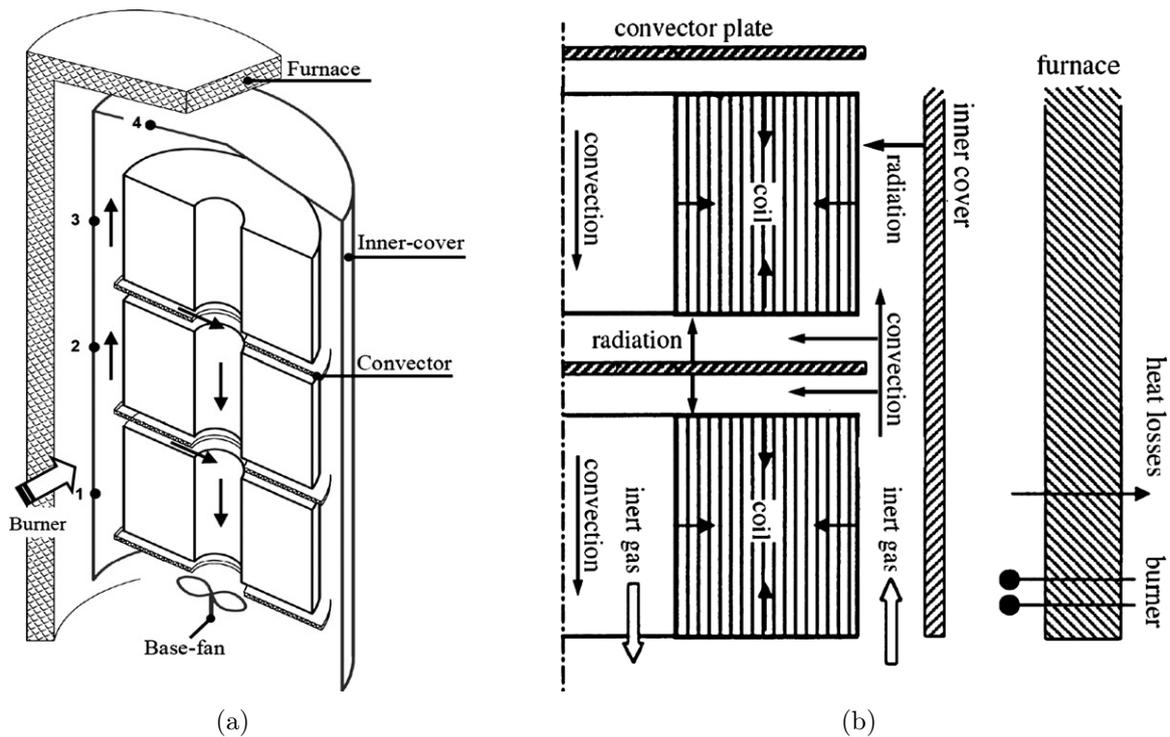


Bild 4.7: (a) Schematische Darstellung eines Haubenglühofens und angebrachte Thermoelemente (1-4) [50] und (b) Wärmetransport beim Haubenglühen während des Heizens [50]



Bild 4.8: Unterschiedliche Hüllen des Haubenglühofens [44]

Der Verbrauch von Wasserstoff ist abhängig von der Verschmutzung der Wicklungen und der gewünschten Reinheit. In [23] wird angegeben, dass rund 60 Zylinder im Jahr ca. 2 Mio.  $\text{m}^3$  Wasserstoff verbrauchen. Das macht pro Tag knapp 5500  $\text{m}^3$  und pro Zylinder und Tag etwa 90  $\text{m}^3$ . Das Volumen und der Druck des weitergeleiteten Wasserstoffs im Haubenglühofen sind bekannt. Die Glüh­temperatur wird mit 600  $^\circ\text{C}$  angenommen. Mit der spezifischen Gaskonstante  $R_{H_2} = 4214,237 \text{ J/kgK}$  lässt sich anhand der idealen

Gasgleichung die Masse des Wasserstoffs pro Tag berechnen.

$$m = \frac{pV}{R_{H_2}T} = \frac{10 \cdot 10^2 \cdot 5500}{4214,237 \cdot 873,15} = 1,5 \text{ kg} \quad (4.6)$$

Für 60 Zylinder ergibt das 1,5 kg Wasserstoff am Tag. Bei einer Kapazität des Metallhydrids von knapp 2 Gewichts- % resultiert das in 75 kg Metallhydrid.

## Säuberung

Bei der Säuberung findet im ersten Schritt ein Öl-Trennprozess statt bei dem Kohlenwasserstoffe wie Öle und schwere Verunreinigungen entfernt werden, indem das Gas wiederholt nacheinander verdichtet und gekühlt wird. Durch Zugabe von einem Lösungsol werden die Kohlenwasserstoffe effektiver beseitigt. Nach dieser ersten Vorstufe kommt ein Gas Trennprozess genannt Pressure Swing Adsorption (PSA) zum Einsatz. Dabei werden die restlichen Bestandteile wie CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> entfernt und es bleibt reines H<sub>2</sub> übrig. Das PSA-System besteht aus mehreren Gefäßen, die alle mit einer Schicht Siliziumdioxid, zum Entfernen von Wasser, Aktivkohle, zum Entfernen von CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>, und Zeolith, zum Entfernen von CO und N<sub>2</sub> versehen sind. Der Vorteil der PSA ist die Nachrüstung der Kapazität bei Bedarf. Bei 14 bar ist der Wasserstoff wieder rein und kann wieder zum Glühen verwendet werden. Er wird anschließend in einem Speicher aufbewahrt bis er wieder benötigt wird. Dieser Speicher könnte z. B. ein Metallhydridspeicher sein. [23] In Abbildung 4.9 ist eine schematische Darstellung des Säuberungsprozesses und in Abbildung 4.10 eine MARS Reinigungsanlage, wie sie in der Realität dargestellt wird.

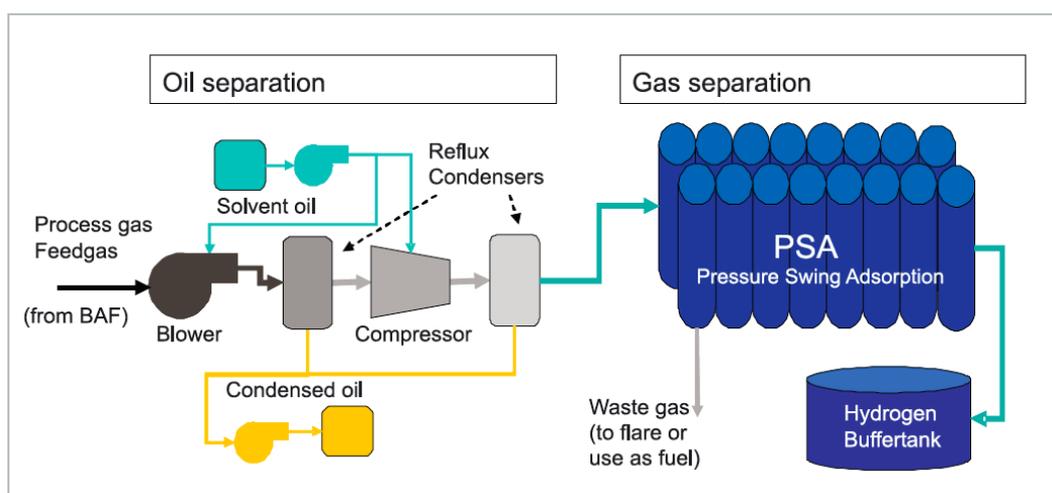


Bild 4.9: Ein Flussdiagramm vom Funktionsprinzip des H<sub>2</sub>-Recyclings [23]



Bild 4.10: MARS Reinigungsanlage [23]

## Speicherung

Zur Speicherung des Wasserstoffs soll ein Metallhydrid Speicher eingesetzt werden. Nach einem Glühvorgang soll der verwendete Wasserstoff bis zur nächsten Anwendung gereinigt und anschließend im Metallhydrid-Reaktor zwischengespeichert werden.

**Ergebnis** Es wurde eine Methode zum Recyclen von Wasserstoff beim Haubenglühen vorgestellt. Beim Recyclingverfahren gibt es sowohl ökologische als auch wirtschaftliche Vorteile. Einerseits wird der Prozess billiger, weil weniger Wasserstoff verwendet wird und andererseits wird aufgrund des wiederverwendeten Wasserstoffs auch weniger neues  $\text{CO}_2$  ausgestoßen, das sonst bei der Wasserstoffproduktion anfällt. [23]

Es gilt zu analysieren, ob eine Ersparnis durch das Recycling von Wasserstoff gegeben ist, wenn er nicht wie davor einfach verbrannt wird. Wird das Beispiel aus [23] weitergeführt, dass pro Jahr 2 Millionen  $\text{m}^3$  Wasserstoff verbraucht werden, entspricht das bei bekanntem Druck und Temperatur einer Masse von 543,5 kg im Jahr.

Die Recyclingrate ist das Verhältnis des rückgeführten Gases zum verbrauchten Gas und liegt laut [23] zwischen 70-80 %. Sie ist abhängig von den Verunreinigungen und der gewünschten Reinheit. Geht man aus von einer Rate von 75 % ergeben sich aus 407,6 kg,

die wiederverwertet werden können. Mit einem Heizwert von 120 MJ/kg ergibt das eine Energie von knapp 49 GJ pro Jahr Ersparnis.

# Kapitel 5

## Wirtschaftlichkeitsanalyse

In diesem Kapitel soll eine Anlage geplant werden, bei der der Überschuss einer Windkraftanlage in Wasserstoff umgewandelt und dieser in einen Metallhydridreaktor eingespeichert wird. Der Metallhydridspeicher und seine Komponenten werden ausgelegt, die Kosten bestimmt und mithilfe von Investitionsrechnung untersucht ob sich so eine Investition mit den sich daraus ergebenden Einnahmen lohnt. Die Berechnungen wurden mit Hilfe von MS Excel durchgeführt.

### Theorie zur Wirtschaftlichkeitsanalyse

Neue Projekte sehen sich konfrontiert mit immer komplizierteren Märkten und müssen bevor sie in Angriff genommen werden die Durchführbarkeit mittels einer Machbarkeitsstudie prüfen. Bevor diese erfolgt ist, sollten keine großen Geldmengen ausgegeben werden. Einige der wichtigsten Punkte zur Planung einer solchen Anlage sind: Marktanalyse, Festlegen der Produktionskapazität, Analyse der Konkurrenz, Rechtsfragen, Schätzung des Kapitalbedarfs, der Investitions- und Produktionskosten und der Rentabilität, Berücksichtigung von Umweltverordnungen und Auswahl des Standorts. Während auf einige dieser Aufgaben in dieser Arbeit nicht weiter eingegangen wird, sollen ausgewählte Punkte wie die Kosten- und Rentabilitätsanalyse genauer betrachtet werden. [54]

**Kostenabschätzung** Fallen die Analysen zu Gunsten der Errichtung der Anlage aus, gibt es eine erste Abschätzung von Investitions- und Betriebskosten. Bei der Kostenabschätzung sind viele Dinge zu berücksichtigen. Sich nur auf die Investitionskosten zu konzentrieren wäre unzureichend, da im Laufe einer Lebenszeit betrachtet die Betriebskosten überwiegen. Das Ziel ist es die Kosten über den ganzen Lebenszyklus zu optimieren, was in manchen Fällen höhere Investitionskosten legitimiert, um im Gegenzug geringere

Betriebskosten zu erhalten. Um daher vernünftige Ergebnisse zu erhalten, sollten neben den Investitionskosten auch Produktions- und Betriebskosten betrachtet werden. [54]

Zunächst wird eine überschlägige Schätzung durchgeführt. Die Investitionskosten können einerseits auf „allgemeine“ oder auf „detaillierte“ Art abgeschätzt werden. Außerdem können sie auch durch die „Stück für Stück“ und die „Kostenindex“ Methode ermittelt werden. Mithilfe von Marktanalysen oder Vergleichen mit anderen Anlagen lassen sich erste Abschätzungen generieren zu einem Zeitpunkt an dem noch nicht viele Informationen vorhanden sind. Ist die vorläufige Planung weiter fortgeschritten, kann eine detailliertere Kostenabschätzung angewendet werden. Diese wird z. B. mittels Multiplikationsfaktoren durchgeführt, die aus Analysen von bereits bestehenden Anlagen stammen. [54]

Bei den Betriebskosten kann auf ähnliche Anlagen oder Anlagen des selben Unternehmens zurückgegriffen werden, um ein realitätsgetreues Ergebnis zu erlangen. [54]

**Rentabilitätsanalyse** Um die Rentabilität zu überprüfen existieren verschiedene Ansätze. Zwei Prozesse mit der selben Rentabilität sind nicht automatisch gleich. Es gibt unterschiedliche Aufteilungen von Kostenstrukturen, sie haben z. B. gleiche Produktionskosten aber verschiedene Fixkosten. Das kann je nach Art der Anwendung Vorteile oder Nachteile haben. Müssen angenommen z. B. die variablen Kosten, die von der produzierten Menge abhängen, reduziert werden, sind sehr hohe Fixkosten von Nachteil. Hohe Fixkosten sind häufig dort anzutreffen, wo die Anlage nicht ausfallen darf. [54]

Die Investitionsrechnung, die dabei hilft unter anderem die Rentabilität und die Kosten zu ermitteln, wird mit statischen und dynamischen Methoden durchgeführt und im Folgenden kurz erklärt. Die statischen Verfahren berechnen die Kosten, den Gewinn, die Rentabilität und die Amortisationsdauer. Die dynamischen Verfahren kalkulieren den Kapitalwert, die Annuität, den internen Zinsfuß und die dynamische Amortisationsdauer. Diese beiden Verfahren gehören zu den Wirtschaftlichkeitsrechnungen. [54]

**Sonstige Analysen und Entscheidungsprozess** Ob das Projekt durchgeführt wird oder nicht hängt von vielen Faktoren ab. Einerseits ist die Kosten- und Rentabilitätsanalyse wichtig, andererseits werden in der Regel auch Risiko- und Sensitivitätsanalyse herangezogen, um beim Entscheidungsprozess zu helfen. Bei der Risikoanalyse werden alle Aspekte, die einen negativen Einfluss auf den Gewinn haben könnten, berücksichtigt. Bei der Sensitivitätsanalyse wird überprüft wie sensibel die Ergebnisse auf Veränderung einiger Variablen reagieren. Wichtige Punkte diesbezüglich sind Standortprobleme, politischer Zustand, Marktentwicklungen, Umweltaspekte, usw. [54]

## 5.1 Auslegung

Anhand des Beispiels einer Versuchsanlage soll die Energiespeicherung von Überschussstrom demonstriert werden. Am Anfang der Anlage steht eine Windkraftturbine, die Energie ins Stromnetz einspeist und auftretende Energieüberschüsse in das Speichersystem führt. Es gibt viele Möglichkeiten der Energiespeicherung und sie stellen ein aktuelles Thema der Energiewirtschaft dar. In diesem Fall erfolgt das Einspeichern der Energie im Grunde nach dem Power-to-Gas Prinzip. Energie wird mittels einer Elektrolyseanlage in Wasserstoff umgewandelt und dieser wird anschließend eingespeichert. Die Möglichkeiten der Wasserstoffspeicherung wurden bereits in Kapitel 2 untersucht. Im Folgenden wird für diese Zwecke ein Metallhydridspeicher herangezogen.

Diese 3 vorgestellten Elemente: Windkraftturbine, Elektrolyseanlage und Metallhydridspeicher sind die Hauptkomponenten der Anlage. Die Metallhydridspeicher und seine notwendigen Komponenten sind in Abbildung 5.1 dargestellt.

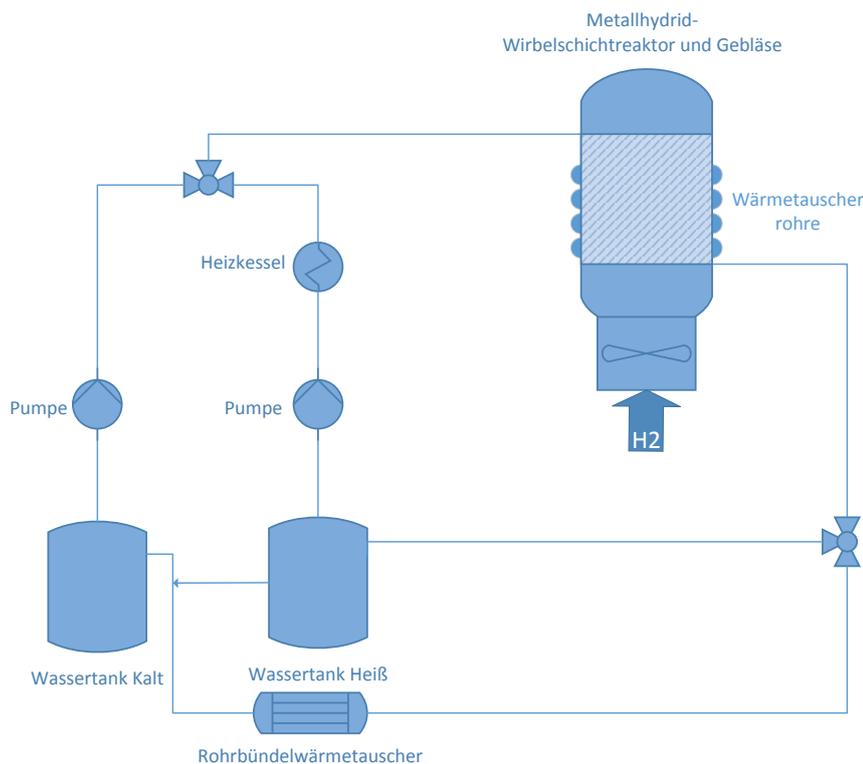


Bild 5.1: Schnittstellen eines Metallhydridreaktors

**Windkraftanlage** Windenergieanlagen liefern aufgrund ihrer Abhängigkeit vom Wind einen sehr schwankungsbehafteten Leistungsoutput. Zu manchen Zeiten wird wenig bis

keine Energie erzeugt, zu anderen Zeiten unter Vollast. Um dennoch eine gleichmäßige Leistung zu ermöglichen, können Power2Gas-Anlagen eingesetzt werden.

Auch der Strombedarf variiert über ein Jahr betrachtet. Je nach Sommer- oder Winterzeit ergeben sich unterschiedliche durchschnittliche Bedarfsverläufe und auch über den Tag verteilt ist der Verbrauch schwankend, wie Lastspitzen in der Früh und am Abend zeigen. Diese Lastschwankungen werden derzeit durch die Grund-, Mittel- und Spitzenlastkraftwerke bewältigt.

Die betrachtete Windturbine hat eine Leistung von 1 MW. In Österreich sind 2000 Volllaststunden im Jahr für eine Windenergieanlage durchaus realisierbar. Geht man von 2000 Volllaststunden im Jahr aus, ergibt das eine Energie von 2000 MWh pro Jahr. Es wird eine Überschusselektrizität von 20 % angenommen, bei der Energie produziert wird, sie aber nicht verbraucht werden kann. Somit ergibt das eine Energie von 400 MWh im Jahr zum Einspeichern.

**Elektrolyseur** Bei der Elektrolyse wird aus Wasser und Strom im Eingang Wasserstoff, Sauerstoff und Wärme produziert. Es gibt viele Ausführungen mit unterschiedlichen Drücken und Temperaturen. Bevor jedoch ein Modell gewählt wird, müssen die Anforderungen des Metallhydrids berücksichtigt werden, um den Wasserstoff anschließend richtig einzuspeichern. Das ausgesuchte Metallhydrid, Hydralloy C, das später noch genauer betrachtet wird, benötigt laut Datenblatt des Herstellers bei der Absorption einen Druck von 10 bar und eine Temperatur von 20 °C. Bei der Desorption beträgt der Druck 5 bar und die Temperatur ebenfalls 20 °C. Es ist dem Hystereseeffekt zuzuschreiben, dass der Druck bei der Absorption größer ist als bei der Desorption.

Zwei Fälle können betrachtet werden. Der Wasserstoff aus der Elektrolyse hat einen höheren Druck als er im Metallhydrid gebraucht wird. Dann kann er in einer Drossel um den jeweiligen Druckunterschied entspannt und danach in den Wirbelschichtreaktor geführt werden. Oder wenn er einen geringeren Druck hat als benötigt, muss noch ein Gebläse nachgeschaltet werden, um den Wasserstoff auf den gewünschten Druck zu bringen.

Im Folgenden wird eine Elektrolyse gewählt mit einer Betriebstemperatur von rund 20 °C. Es wird mit einer Luftkühlung gekühlt um die freigewordene Wärme beim Elektrolysevorgang abzuführen und die Betriebstemperatur zu halten. Somit wird einfachheitshalber angenommen, dass der Wasserstoff auch ungefähr Betriebstemperatur hat. Der Ausgangsdruck vom Wasserstoff beträgt 10 bar.

**Metallhydrid Wasserstoffspeicher** Der Metallhydridspeicher besteht aus den folgenden Komponenten:

- Reaktor
- Gebläsen
- Pumpen
- Heizung
- Wärmetauscher
- Filter

Sie werden im Folgenden genauer betrachtet und ausgelgt. Alle Komponenten des isoliert betrachteten Metallhydridspeichersystems sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Der Wasserstoffspeicher ist als stationärer Wirbelschichtreaktor ausgeführt. Als Fluidisierungsmedium wird über ein Gebläse Wasserstoff eingesetzt, der das Schüttgut aus Metallhydrid aufwirbelt. Der Kühl- und Heizkreislauf ist jeweils mit einer Pumpe ausgestattet, der Heizkreislauf verfügt zusätzlich über eine Heizvorrichtung, die zum Erwärmen des Reaktors während der Desorption dient. Anschließend sind beide Strecken mit einem 3-Wege-Ventil miteinander gekoppelt. Das Rohr führt weiters zu den Halbrohrschlangen, die sich mit einer Gesamthöhe von 3700 mm um den Reaktor winden. Als letzten Schritt folgt ein Wärmetauscher für den Kühlkreislauf, der den im Reaktor aufgeheizten Kühlmassenstrom wieder abkühlt, bevor er anschließend in den Speichertank zurückbefördert wird. Für den Heizvorgang ist dieser Schritt nicht notwendig und er wird über ein Ventil umgelenkt direkt in den Speicherbehälter geführt.

## Wirbelschichtreaktor

Anhand der Reaktionsgleichung des Metallhydrids:  $M + H_2 \leftrightarrow MeH + \dot{Q}$ , verhalten sich Wasserstoff und Wärmestrom alternierend. Wird Wasserstoff eingespeichert/absorbiert, wird Wärme frei in einer exothermen Reaktion. Diese Wärme muss dann abgeführt werden. Wird Wasserstoff freigesetzt/desorbiert, muss Wärme zugeführt werden, da die Reaktion endotherm ist. Die Reaktionsenthalpie des Metallhydrids ist maßgebend für die Wärme, die im Reaktor zu- oder abgeführt werden muss. Sie lässt sich entweder aus den Produkten und Edukten der Reaktionsgleichung berechnen oder in Tabellenwerken nachschlagen.

Aufgrund der Reaktionsenthalpie und dem daraus resultierenden zu- und abzuführenden Wärmestrom, ergibt sich ein erforderlicher Massenstrom für das Kühl- und Heizmedium. Mit den Massenströmen lassen sich aus den jeweilige spezifischen Werten die endgültige Leistung der Pumpen bzw. der endgültige Wärmestrom der Heizvorrichtung berechnen.

Die verschiedenen Wärme-, Wasserstoff- und Fluidströme verhalten sich im Reaktor wie in Abbildung 5.2 gezeigt:

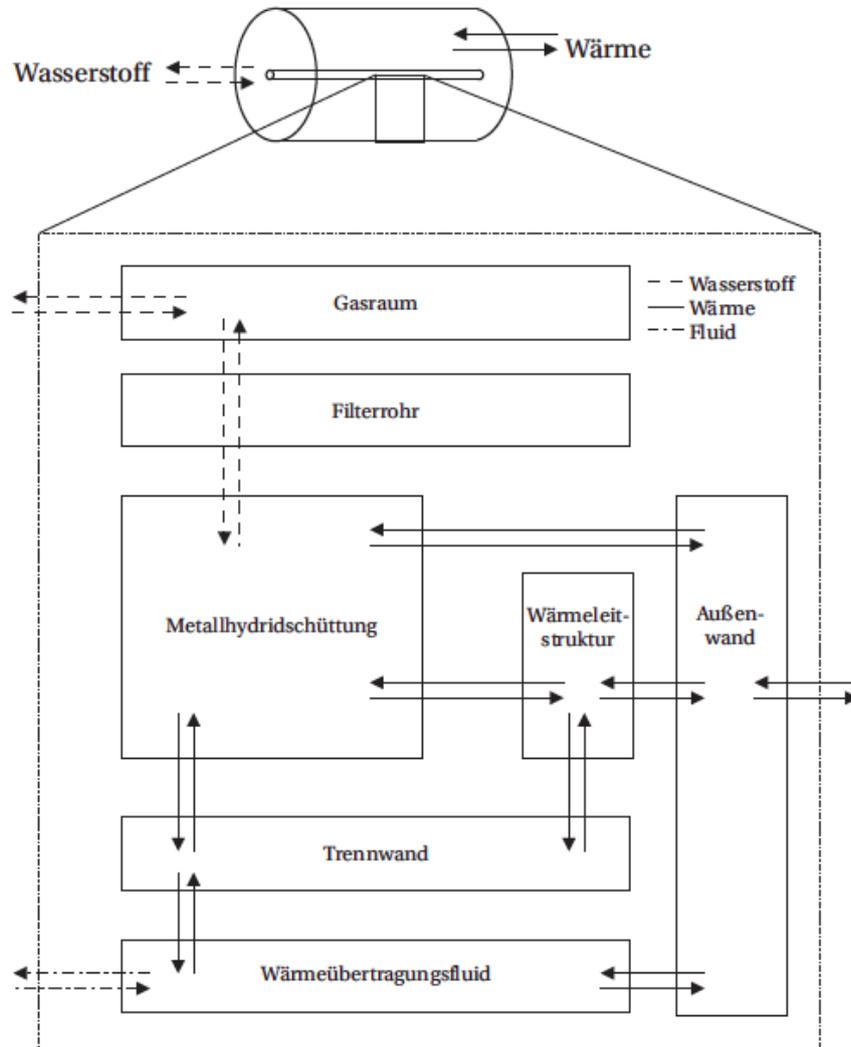


Bild 5.2: Wärme-, Wasserstoff- und Fluidströme in einem Metallhydridspeicher [57]

Der Reaktor besteht aus Stahl. Durch seine Abmessungen, die aus Tabelle 5.1 zu entnehmen sind, kann auf das Gewicht des Reaktors und der Wärmetauscherrohre geschlossen werden. Multipliziert mit dem spezifischen Stahlpreis für einen Reaktor dieser Art erhält man den gesamten Reaktorpreis wie in den Gleichungen 5.1 durchgeführt.

Tabelle 5.1: Abmessungen des Reaktors

Zeichen	Wert	Einheit	Benennung
$d_R$	2000	mm	Reaktordurchmesser
$h_R$	9000	mm	Reaktorhöhe
$s_R$	30	mm	Wandstärke des Reaktors
$h_{WT}$	3700	mm	Höhe der Wärmetauscherrohre
$d_{WT}$	65	mm	Durchmesser der WT Rohre
$s_{WT}$	5	mm	Wandstärke der WT Rohre
N	28	-	Windungen
l	179	m	Länge der Schlangen
$p_S$	6,5	€/kg	spezifischer Stahlpreis

Masse und Kosten des Reaktors und der Wärmetauscherrohre:

$$m_R = V_R \cdot \rho = (d_R^2 - (d_R - 2 \cdot s_R)^2) \frac{\pi}{4} \cdot h_R \cdot 7800 = 13.027,3 \text{ kg} \quad (5.1)$$

$$m_{WT} = l \cdot A_Q \cdot \rho = N d_R \pi \cdot (d_{WT}^2 - (d_{WT} - 2 \cdot s_{WT})^2) \frac{\pi}{4} \cdot \frac{1}{2} \cdot 7800 = 657,3 \text{ kg} \quad (5.2)$$

$$K_R = (m_R + m_{WT}) \cdot p_S = 88.950 \text{ €} \quad (5.3)$$

## Metallhydrid - Hydralloy C

homogene Wirbelschicht

Als Metallhydrid wird Hydralloy C von der Gesellschaft für Elektrometallurgie mbH (GfE) verwendet, das auch schon aus [47] bekannt ist. Hydralloy ist eine Schutzmarke von mehreren Legierungen, die Wasserstoff bei geringen Temperaturen und Drücken absorbieren und desorbieren können und so reversible Metallhydride bilden. Die Hydralloy C Gruppe gehört zu den AB<sub>2</sub>-Hydriden und ist ein Tieftemperaturhydrid für niedrige Temperaturen. [5]

Die Zusammensetzung besteht aus:

Ti + Zr	25 - 35 Gew.-%
Mn	45 - 55 Gew.-%
V + Fe	15 - 20 Gew.-%
Cr, Ni	weitere mögliche Elemente

**Stoffeigenschaften des Metallhydrids** Die wichtigsten Stoffkonstanten dieses Materials sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst und für die folgende Berechnung und Auslegung ausschlaggebend.

Tabelle 5.2: Stoffkonstanten für Hydralloy [16] [55] [26]

Symbol	Wert	Einheit	Erklärung
$\rho_{Me}$	6410	kg/m <sup>3</sup>	Dichte Metall
$\rho_{MeH}$	5000	kg/m <sup>3</sup>	Dichte MeH
$\rho_{Schütt}$	3000	kg/m <sup>3</sup>	Maximale Schüttdichte
$d_P$	0,5	mm	Druchmesser der Partikel
$\epsilon$	0,5	-	Porosität der Partikel
$c_{max}$	1,89	Gew.-%	maximale Wasserstoffkapazität in MeH
$H_{H_2}$	120	MJ/kg	Heizwert H <sub>2</sub>
$R_{H_2}$	4124,24	J/(kgK)	Spezifische Gaskonstante H <sub>2</sub>
$c_{p,H_2}$	14,3	kJ/(kgK)	spezifische Wärmekapazität
$\Delta_R H_{Abs}$	-18,5	kJ/molH <sub>2</sub>	Reaktionsenthalpie, Absorption
$\Delta_R H_{Des}$	24	kJ/molH <sub>2</sub>	Reaktionsenthalpie, Desorption
$M_{m_{H_2}}$	0,002	kg/mol	Molmasse H <sub>2</sub>
$K_a$	5	MWh	Kapazität des MeH-Speichers (Annahme)

**Berechnung der Wasserstoff- und Speichermenge** Mit dem bekannten Überschussstrom kann die Masse des Wasserstoffs berechnet werden. Der Wirkungsgrad lässt sich formulieren als das Verhältnis von produzierter Energie zu aufgewendeter Energie. Vor dem Speicher befindet sich die Elektrolyse mit einem Wirkungsgrad von 80 %. Der Heizwert von Wasserstoff beträgt 120 MJ/kg. Die Zyklenzahl  $Z$  entspricht der Energie nach der Elektrolyse dividiert durch die Kapazität des Speichers. Anschließend können damit die Betriebsstunden berechnet werden mittels den Lade- und Entladezeiten. Schließlich folgt aus dem Quotient der Wasserstoffmasse und den Betriebsstunden der Wasserstoffmassenstrom. Mithilfe der Dichte bei Speicherbedingungen kann daraus der Wasserstoffvolumenstrom berechnet werden. Der Massenstrom multipliziert mit der der Ladedauer entspricht Masse an Wasserstoff für einen Ladezyklus und daraus ergibt sich mittels der Wasserstoffkapazität von 1,89 % die Masse des Metallhydrid.

$$P_{\dot{U}} = 400 \text{ MWh} \quad (5.4)$$

$$m_{H2a} = \frac{\eta_{El} \cdot P_{\dot{U}}}{H_{H2}} = 9.600 \text{ kg} \quad (5.5)$$

$$Z = \frac{\eta_{El} \cdot P_{\dot{U}}}{K_a} = 64 \quad (5.6)$$

$$Bh = Z \cdot (6 + 3) = 576 \text{ h} \quad (5.7)$$

$$\dot{m}_{H2} = \frac{m_{H2a}}{Bh} = 17 \text{ kg/h} \quad (5.8)$$

$$\dot{V}_{H2} = \rho_{H2} \cdot \dot{m}_{H2} = 0,8 \cdot 17 = 14 \text{ m}^3/\text{h} \quad (5.9)$$

$$m_{H2} = \dot{m}_{H2} \cdot t_{Abs} = 100 \text{ kg} \quad (5.10)$$

$$m_{MeH} = \frac{m_{H2}}{c_{max}/100} = 5291 \text{ kg} \quad (5.11)$$

**Masse und Kosten des Metallhydrids** Das Volumen des Hydralloy C wurde bestimmt durch die Beziehung zwischen der Schüttdichte der Partikel  $\rho_{Schütt}$ , der Masse der Partikel  $M_P$  und dem Bettvolumen  $V_B$  nach der Formel  $\rho_P = m_P/V_B$ . Die Schüttdichte und die Masse sind bekannt und daraus kann in Gleichung 5.12 die Betthöhe  $h_B$  ermittelt werden.

$$V_B = \frac{m_{MeH}}{\rho_{Schütt}} = 1,76 \text{ m}^3 \quad (5.12)$$

$$h_B = \frac{4 \cdot V_B}{d_R^2 \pi} = 0,561 \text{ m} \quad (5.13)$$

Nach Absprache mit dem Vertrieb der Firma GfE wurde ein Kilopreis von 40 € gewählt. Dieser hängt außerdem davon ab wie groß die Absatzmenge und wie die Materialzusammensetzung des Hydralloys ist und ergibt multipliziert mit der Masse den Preis für das gesamte Metallhydrid.

$$K_{MeH} = p_{MeH} \cdot m_{MeH} = 211.640 \text{ €} \quad (5.14)$$

$$(5.15)$$

**Berechnung der Wärmeströme** Mithilfe der Materialkonstanten aus Tabelle 5.2 lassen sich die Werte in Tabelle 5.3 berechnen. Die Reaktionsenthalpie ist pro Mol Wasserstoff gegeben und wird wenn dividiert durch die Molmasse von Wasserstoff zur Reaktionsenthalpie pro kg. Daraufhin kann die Reaktionsenthalpie nun für die Wasserstoffmenge in diesem Fall berechnet werden indem die Reaktionsenthalpie pro kg mit der Masse vom Wasserstoff multipliziert wird.

Die Lade- und Entladezeiten werden jeweils mit 6 und 3 Stunden angenommen. Werden die Reaktionsenthalpien durch die Speicherzeiten dividiert, erhält man den Wärmestrom, der frei wird während der Absorption und den Wärmestrom, der benötigt wird während der Desorption. Sie werden später gebraucht um den Wassermassenstrom der Pumpen zu berechnen, die das Kühl- bzw. Heizmedium fördern.

Tabelle 5.3: Berechnete Werte für Hydralloy

Symbol	Wert	Einheit	Erklärung
$\Delta_R h_{Abs}$	-9.250	kJ/kg	Reaktionsenthalpie pro kg
$\Delta_R h_{Des}$	12.000	kJ/kg	Reaktionsenthalpie pro kg
$\Delta_R H_{Abs}$	-925.000	kJ	Reaktionsenthalpie, Absorption
$\Delta_R H_{Des}$	1.200.000	kJ	Reaktionsenthalpie, Desorption
$t_{Abs}$	6	h	Ladezeit
$t_{Des}$	3	h	Entladezeit
$\dot{Q}_{Abs}$	-43	kW	Wärme die frei wird bei Abs
$\dot{Q}_{Des}$	111	kW	Wärme die gebraucht wird bei Des

## Gebläse

Durch das Gebläse wird der Wasserstoff als Fluidisierungsmedium in den Wirbelschichtreaktor eingeblasen. Beim Gebläse muss ein Druck gewählt werden, der den Druckverlust durch die Wirbelschicht, den Siebboden und mögliche Filter überwinden bzw. ausgleichen kann. Dazu muss zunächst der gesamte Druckverlust bestimmt werden. Anschließend kann der Druck, der vom Gebläse bereitgestellt werden muss, bestimmt werden.

## Druck

**Druckverlust der Wirbelschicht** Die allgemeine Beziehung für den Druckverlust über die Wirbelschicht ergibt sich anhand der Gleichung 5.16.

$$\Delta P_{WS} = (1 - \epsilon_L) \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g \cdot H_L \quad (5.16)$$

Dabei ist  $g$  die Schwerebeschleunigung,  $h_L$  die Höhe der Schicht am Lockerungspunkt,  $\epsilon_L$  die Porosität am Lockerungspunkt,  $\rho_g$  die Dichte des Gases, in diesem Fall Wasserstoff.

Vereinfachend wird die Dichte des Wasserstoffs vernachlässigt, da sie im Vergleich zur Partikeldichte sehr klein ist. Daraus folgt:

$$\Delta p_{WS} = (1 - \epsilon_L) \cdot \rho_p \cdot g \cdot H_L = (1 - 0,5) \cdot (5000) \cdot 10 \cdot 0,5 = 0,14 \text{ bar} \quad (5.17)$$

Der Druckabfall über die Wirbelschicht beträgt demnach ungefähr 0,13 bar wie aus Gleichung 5.17 zu entnehmen.

**Druckverlust des Düsenbodens** Der Druckabfall durch den Gasverteilerboden entspricht

$$\frac{\Delta p_D}{\Delta p_{WS}} = 0,01 + 0,2 \cdot [1 - e^{-\frac{D_{WS}}{2H_{WS}}}] \quad (5.18)$$

$$\Delta p_D = \Delta p_{WS} \cdot 0,18 = 0,025 \text{ bar} \quad (5.19)$$

Der gesamte Druckverlust wird aus der Summe der berechneten Druckverluste gebildet vgl. Gleichung 5.20:

$$\Delta p_{ges} = \Delta p_{WS} + \Delta p_D = 0,165 \text{ bar} \quad (5.20)$$

Der gesamte Druckverlust  $\Delta p_{ges}$  entspricht demnach 0,17 bar. Schließlich sind noch Staubfilter und sonstige Druckabfall verursachende Komponenten zu berücksichtigen. Insgesamt soll vom Gebläse eine Druckerhöhung von 0,5 bar erzeugt werden. Somit wird der Wasserstoff aus der Elektrolyse mit 10 bar Druck mit dem Gebläse zu einem absoluten Druck von 10,5 bar verdichtet.

**Volumenstrom** Um die Lockerungsgeschwindigkeit zu berechnen, wird zunächst die Archimedes-Zahl benötigt:

$$Ar = \frac{\rho_g d_P^3 (\rho_P - \rho_g) g}{\mu_{H_2}^2} = 28.360 \quad (5.21)$$

$$U_L = \frac{\mu_{H_2}}{\rho_g d_P} (\sqrt{33,7^2 + 0,0408 \cdot Ar} - 33,7) = 0,46 \frac{m}{s} \quad (5.22)$$

Die berechnete Lockerungsgeschwindigkeit entspricht der mindestens erforderlichen Strömungsgeschwindigkeit, um das Schüttgut zu fluidisieren, das heißt in den Existenzbereich der Wirbelschicht zu bringen. Es wird für die Leerrohrgeschwindigkeit der doppelte Wert angenommen, dieser entspricht demnach Gleichung 5.23:

$$u = 0,6 \frac{m}{s} \quad (5.23)$$

$$A_{WS} = \frac{d_R^2 \pi}{4} \quad (5.24)$$

Mit der Gasgeschwindigkeit und mit dem Querschnitt resultiert ein Gesamtvolumenstrom von  $\text{m}^3/\text{h}$ .

$$V_{ges} = A_{WS} \cdot u = 6.785 \text{ m}^3 \quad (5.25)$$

$$V_Z = \dot{V}_{H_2} = 14 \text{ m}^3 \quad (5.26)$$

$$V_U = V_{ges} - V_Z = 6.772 \text{ m}^3 \quad (5.27)$$

**Leistung** Anschließend wurde noch die Leistung des Gebläses anhand der Formel für Verdichter berechnet. Mit den Stoffkonstanten lässt sich durch die ideale Gasgleichung die Temperatur des Wasserstoffs berechnen anhand Gleichung 5.28.

$$W_G = \dot{m}_{H_2} \frac{R_{H_2} T}{\kappa - 1} \left[ \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1 \right] = 64 \text{ kW} \quad (5.28)$$

Mit diesen Ergebnissen muss nun ein passendes Gerät gefunden werden. Die Kosten des Gebläses belaufen sich auf rund 100.000 €.

## Pumpen

Die Pumpen des Kühl- und Heizkreislaufs befördern die Flüssigkeit bei einem Druckniveau von etwa 2 bar. Da ein Tieftemperaturhydrid verwendet wird, kann Wasser als Kühl- und Heizmedium eingesetzt werden. Für beide Kreisläufe wurden jeweils der Massenstrom und die Leistung der Pumpen berechnet. Beim Kühlkreislauf bei dem das Wasser die Wärme abführt, sich dabei also erwärmt, beträgt die Temperatur vor dem Reaktor  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  und nach dem Reaktor  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Beim Heizkreislauf bei dem das Wasser den Reaktor aufheizt, sich also selbst abkühlt, hat es davor  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  und danach  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Von dem Metallhydrid ist die Absorptions- und Desorptionswärme bekannt. Anhand dieser Wärme, der spezifischen Wärmekapazität von Wasser und der sich ergebenden Temperaturdifferenz vor und nach dem Reaktor wird der Massenstrom für beide Kreisläufe durch Umformung der Gleichung 5.29 bestimmt.

## Volumenstrom

$$\dot{Q} = \dot{m} \cdot c_{P,W} \cdot \Delta T \quad (5.29)$$

$$\dot{m}_K = \frac{\dot{Q}}{c_{P,W} \Delta T_K} = \frac{-51,5}{4,18 * -20} = 0,5 \text{ kg/s} \dot{V}_K = \frac{\dot{m}_K}{\rho_W} 3600 = 1,8 \text{ m}^3/\text{h} \quad (5.30)$$

$$\dot{m}_H = \frac{1}{\rho_W} \frac{\dot{Q}}{c_{P,W} \Delta T_H} = \frac{67}{4,18 * 20} = 1,3 \text{ kg/s} \dot{V}_H = \frac{\dot{m}_H}{\rho_W} 3600 = 4,7 \text{ m}^3/\text{h} \quad (5.31)$$

**Druckverlust der Wärmetauscherrohre** Es wurde auch der Druckverlust über die Halbrohrschlangen des Reaktors berechnet. Dafür benötigt man zunächst den äquivalenten Rohrdurchmesser:

$$d_{ae} = \frac{4A_{QR}}{u_R} = 39,7 \text{ mm} \quad (5.32)$$

$A_{QR}$  ist die Querschnittsfläche des Halbrohres und  $u_R$  der Umfang.

$$v = \frac{\dot{m}}{\rho A_{QR}} \quad (5.33)$$

$v$  entspricht den Rohrgeschwindigkeiten mit  $v_K = 0,3 \text{ m/s}$  und  $v_H = 0,7 \text{ m/s}$ .  $\nu$  beschreibt die kinematische Viskosität für den Kühlstrom  $\nu_K = 8 * 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  und den Heizstrom  $\nu_H = 4 * 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Daraus ergibt sich die Reynoldszahl zu:

$$Re = \frac{v d_{ae}}{\nu} \quad (5.34)$$

Aus den Reynoldszahlen der beiden Ströme  $Re_K = 15.332$  und  $Re_H = 77.056$  resultieren die Rohrreibungszahlen  $\lambda_K = 0,020$  und  $\lambda_H = 0,015$ . Die Länge  $l$  des Rohrs bestimmt sich mit der Anzahl der Windungen  $n$  und dem Durchmesser des Reaktors  $d_R$ :

$$l = N d_R \pi \quad (5.35)$$

Die Beziehung für den Druckverlustbeiwert lautet:

$$\zeta = \frac{\lambda L}{d_{ae}} \quad (5.36)$$

Der Druckverlust ergibt sich über den Druckverlustbeiwert wie folgt:

$$\Delta p_R = \frac{\rho}{2} \cdot v^2 \cdot \zeta \quad (5.37)$$

Der Druckverlust für den Kühlkreislauf beträgt  $\Delta p_{RK} = 0,04$  bar und für den Heizkreislauf  $\Delta p_{RH} = 0,21$  bar.

**Leistung** Die spezifische Pumpenleistung wird mithilfe der Druckdifferenz, der Dichte und des Pumpwirkungsgrades berechnet. Durch Multiplikation mit dem Massenstrom ergibt sich dann die tatsächliche Leistung anhand Gleichung 5.38. Der Wirkungsgrad der Pumpen soll mit 80 % angenommen werden. Die Leistungen für die Pumpen des Heiz- und Kühlmediums betragen jeweils 166 W und 64 W.

$$W_P = \dot{m} \frac{1}{\rho_W \eta_P} (p_1 - p_0) \quad (5.38)$$

Bei der Firma Tuma Pumpen wurde eine Anfrage für Kreiselpumpen gestellt. Der Preis beträgt für zwei Pumpen mit den obigen Anforderungen 500 €.

## Heizung

Im Heizkreislauf soll das aufgeheizte Wasser den Reaktor erwärmen um den Wasserstoff wieder freizusetzen. Das wird bewerkstelligt mit einer Heizung nach der Pumpe. Das Wasser soll von 20 °C auf 80 °C erhitzt werden. Da der Massenstrom, die spezifische Wärmekapazität und die Temperaturdifferenz bekannt sind, lässt sich die notwendige Wärme anhand der Gleichung 5.39 bestimmen.

$$\dot{Q} = \dot{m}_H \cdot c_{p,W} \cdot \Delta T = 333 \text{ kW} \quad (5.39)$$

Mit diesen Angaben wurde bei der Firma Bosch ein Heizkessel gefunden. Der Richtpreis für einen Heizkessel mit einer Wärmeleistung von 600 kW beträgt 22.000 €.

## Wärmetauscher

Nach dem Reaktor befindet sich ein Wärmetauscher, der die im Reaktor aufgenommene Wärme des Kühlkreislaufs wieder abführen soll. Für den Heizkreislauf ist dieser Schritt nicht notwendig und er wird davor abgezweigt. Das mittlerweile auf 40 °C aufgewärmte Wasser soll wieder auf rund 20 °C zurückgekühlt werden.

Der im Wärmetauscher abzuführende Wärmestrom entspricht dem im Reaktor freiwerdenden Wärmestrom von -43 kW, der im Kapitel 5.1 bereits berechnet wurde. Der Massenstrom ist aus der Pumpenberechnung bekannt und beträgt 0,5 kg/s. Der k-Wert wurde aus einer Tabelle für typische k-Werte eines Rohrbündelwärmeübertrager entnommen, abhängig vom Zustand der beiden Wärmeübertragerfluide. Da beide Medien Flüssigkeiten sind, genauer Wasser, wurde ein k-Wert von 700 W/m<sup>2</sup> K ausgewählt. Die Fläche des Wärmetauschers resultiert aus Umformen der Gleichung für den Wärmestrom und entspricht 3 m<sup>2</sup> wie in Gleichung 5.40 zu erkennen.

$$A = \frac{\dot{Q}}{k\Delta T} = 3 \text{ m}^2 \quad (5.40)$$

Der k-Wert und die Fläche des Wärmeübertragers sind bekannt, daher konnten mit dem Massenstrom, der Eingangstemperatur und der Wärmekapazität des ersten Mediums die Werte für das zweite Fluid bestimmt werden mittels einer Wärmeübertragersoftware [30]. Das zweite Medium wurde so gewählt, dass der benötigte Wärmestrom abgeführt werden konnte und das erste Medium die gewünschte Ausgangstemperatur aufweist. Der Verlauf der beiden Fluide ist in Diagramm 5.3 dargestellt.

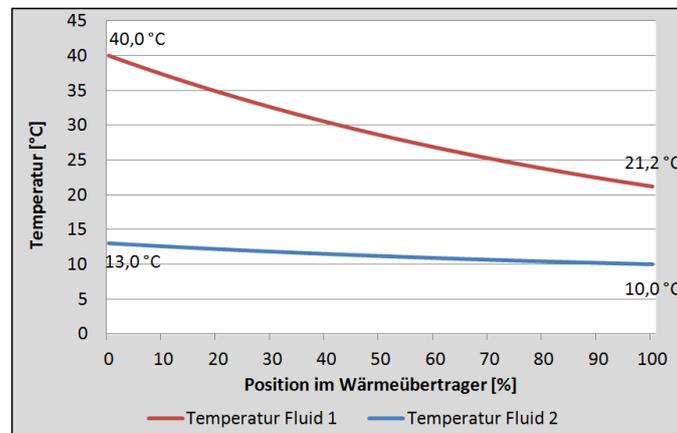


Bild 5.3: Temperaturverlauf beider Wärmeübertragungsfluide [30]

In diesem Fall wurde die österreichische Firma APL Apparatebau GmbH als Lieferant ausgesucht. Für diesen Apparat wurde anhand der Auslegung ein Richtpreis in der Höhe von 8.200 € ermittelt.

## Investitionskosten

Insgesamt ergeben sich die Investitionskosten durch Aufsummieren der Kosten jeder Komponente und belaufen sich auf knapp 380.000 €.

Dieser Wert liefert die Basis und ist weiters notwendig für die Analyse im zweiten Schritt.

## 5.2 Analyse

In einem zweiten Excel Dokument wird zunächst eine Kostenstruktur erstellt. Die bei der Kostenstruktur erhaltenen Werte werden weiters für die Investitionsrechnung benötigt, die sowohl statisch als auch dynamisch durchgeführt wird. Mithilfe der Ergebnisse der Investitionsrechnung soll diese Wirtschaftlichkeitsanalyse zeigen ob die Investition rentabel ist.

### Kostenstruktur

In der Kostenstruktur werden die 4 großen Kostenblöcke detailliert aufgeschlüsselt, die Investitionskosten, die fixen Kosten, die variablen Kosten und zum Schluss noch die Einnahmen. Daraus lässt sich dann weiters der Gewinn ableiten.

Die Investitionskosten bestehen aus den Kosten für die Anlage, welche bereits in der Auslegung bestimmt wurden und den Kosten für die Grundfläche. In den fixen Kosten sind die Personalkosten und die Kosten für die Instandhaltung und Wartung enthalten. Die letzteren beiden lassen sich vereinfacht aus einem entsprechenden Prozentsatz der Investitionskosten berechnen. Die variablen Kosten setzen sich zusammen aus Material-, Betriebs- und Wärmekosten. Die Einnahmen ergeben sich indem der Umsatz minus den fixen und variablen Kosten gerechnet wird. Der Umsatz besteht aus dem Jahresumsatz in MWh multipliziert mit dem Energiepreis.

Das Ziel bei der Kostenstruktur ist es einen Energiepreis zu ermitteln ab dem die Investition rentabel ist. Das wird mithilfe der dynamischen Investitionsrechnung bewältigt, indem der dynamische Kapitalwert null gesetzt wird. Bevor jedoch der Energiepreis ermittelt wird, müssen noch die verschiedenen Kennzahlen der Investition berechnet werden.

### Statische Investitionsrechnung

Die statische Investitionsrechnung (Einperiodenverfahren) betrachtet eine durchschnittliche Periode. Sie berechnet demnach alle für eine Investitionsentscheidung relevanten Werte für diese eine Periode. Ein wesentlicher Vorteil ist der geringe Aufwand für die Datenerhebung und Berechnung, unter anderem weil Durchschnittswerte verwendet werden. Das kann jedoch manchmal zu Ungenauigkeiten führen. Der Nachteil ist die Betrachtung von nur einer durchschnittlichen Periode. [8]

Zu den statischen Investitionsrechenverfahren zählen die folgenden [8]:

- Kostenvergleichsrechnung
- Gewinnvergleichsrechnung
- Amortisationsrechnung
- Rentabilitätsvergleichsrechnung

### **Kostenvergleichsrechnung**

Wesentlich für eine Investitionsentscheidung sind die anfallenden Kosten. Sie können entweder pro Zeitraum oder pro Produktionsmenge bzw. Stückzahl berechnet werden. Zu den wichtigsten Kosten gehören [32]:

- Anschaffungswert
- Kapitalkosten
  - Abschreibungen
  - Zinsen
- Fixkosten
  - fixe Personalkosten
  - Rüstkosten
- Variable Kosten
  - Materialkosten
  - Fertigungslohnkosten
  - Werkzeugkosten
  - Energie-, Strom- und Wasserkosten
  - Wartungskosten

Die Anschaffungskosten in Höhe von 380.000 € entsprechen den zuvor in der Auslegung ermittelten Investitionskosten. Der Kalkulationszinsfuß ist jener Zinsfuß, der zur Berechnung der kalkulatorischen Zinsen und Abschreibungen dient. Er wird weiters auch für die Annuitäten- und Kapitalwertmethode verwendet und im Folgenden mit 5 % angenommen.

$$\text{Kalkulatorische Abschreibung} = \frac{\text{Anschaffungskosten } AK - \text{Restwert } L}{\text{Nutzungsdauer}} = 37.923\text{€} \quad (5.41)$$

$$\text{Kalkulatorische Zinsen} = p \cdot \frac{AK + L}{2} = 9.481\text{€} \quad (5.42)$$

n: Nutzungsdauer, n = 10 Jahre

p: der Zinssatz, i = 5 %

L: Restwert, L = 0 €

Hinzu kommen die fixen Kosten und die variablen Kosten.

$$\text{Fixe Kosten} = 87.065\text{€} \quad (5.43)$$

$$\text{Variable Kosten} = 36.694\text{€} \quad (5.44)$$

Die Gesamtkosten ergeben sich dann aus der Summe der fixen und variablen Kosten, der kalkulatorischen Abschreibungen und der kalkulatorischen Zinsen.

$$\text{Gesamtkosten} = 171.163\text{€} \quad (5.45)$$

## Gewinnvergleichsrechnung

Zur Bewertung werden neben den Kosten auch die Gewinne betrachtet. Die Gewinne berechnen sich aus der Differenz von Umsatz und Kosten, wobei der Umsatz wieder entweder pro Zeitraum oder pro Marktpreis einer Einheit bestimmt werden kann. Ein Nachteil ist nur, dass der Umsatz normalerweise vorher nicht genau bekannt ist und ungefähr geschätzt werden muss. [32]

Der Umsatz einer Windkraftanlage setzt sich in der Regel zusammen aus der eingespeisten Energiemenge multipliziert mit dem Strompreis pro MWh.

In diesem Fall lässt er sich noch weiter einteilen in den Umsatz aus dem direkt eingespeisten Strom und dem Umsatz aus dem überschüssigen Strom. Der Umsatz aus dem direkt eingespeisten Strom der Windanlage wird nicht in der Berechnung berücksichtigt. Es wird folglich nur der überschüssige Strom betrachtet und die Umsätze, die sich daraus ergeben. Im ersten Schritt wird der Überschussstrom in der Elektrolyseanlage zu Wasserstoff umgewandelt.

schließlich ergeben sich verschiedene Möglichkeiten für den Wasserstoff. Entweder er wird

in diesem Zustand weiterverkauft (Power-to-Gas), oder er wird eingespeichert und bei Bedarf wieder rückverstromt (Power-to-Gas-to-Power).

Dabei ist aus Kapitel 2 bekannt, das so ein System den besten Wirkungsgrad zeigt, wenn es als eine Kraft-Wärme-Kopplung betrieben wird.

In weiterer Folge wird die zweite Variante Power-to-Gas-to-Power gewählt.

Die 2000 MWh im Jahr aus der betrachteten Anlage mit 1 MW werden direkt eingespeist und die 400 MWh Überschussanteil werden zunächst in Wasserstoff umgewandelt. Mit dem angenommenen Wirkungsgraden der Elektrolyse von 80 % und der anschließenden Brennstoffzelle von 50 % resultiert nach den Umwandlungsschritten eine Energie von 160 MWh im Jahr.

Der Umsatz der Anlage ergibt sich aus dem eingespeisten Strom multipliziert mit dem Megawattstundenpreis zu 5.46:

$$Umsatz = Jahresumsatz (MWh) \cdot Fernwärmepreis (\text{€}/MWh) \quad (5.46)$$

$$Umsatz = 160 MWh \cdot 1152\text{euro}/MWh = 172.871\text{€} \quad (5.47)$$

Um den Gewinn zu erhalten, sind außer dem Umsatz auch noch die Gesamtkosten notwendig. Diese wurden zuvor bereits in der Kostenvergleichsrechnung bestimmt. Daraus ergibt sich der Gewinn zu Gleichung 5.48:

$$Gewinn = Umsatz - Gesamtkosten = 1.708\text{€} \quad (5.48)$$

### **Amortisationsrechnung**

Die Amortisationsdauer ist die Zeit, in der eine Investition das eingesetzte Kapital durch Gewinne wieder ins Unternehmen holt. Demnach wird eine Investitionen auch nach ihrer Amortisationsdauer bewertet, nicht zuletzt da mit ihr ein gewisses Risiko verbunden ist. Ist die Amortisationszeit lang, steigt das Risiko und ist sie kurz, sinkt es, somit ist die Amortisationszeit ein Faktor für das Risiko. [32]

Der durchschnittliche Rückfluss bzw. Cash Flow ist die Summe aus Gewinn und Abschreibungen 5.49. Beide benötigten Werte wurden zuvor bereits berechnet.

$$Cash\ Flow = Gewinn + Kalkulatorische\ Abschreibungen = 39.631\text{€} \quad (5.49)$$

Die Amortisationsdauer wird mithilfe der Anschaffungskosten und dem Cash Flow nach

Formel 5.50 in Jahren berechnet:

$$\text{Amortisationsdauer} = \frac{AK - L}{\text{Cash Flow}} = 9,57 \text{ Jahre} \quad (5.50)$$

### Rentabilitätsvergleichsrechnung

Die Rentabilität oder Rendite oder ROI (return on investment) ist das Verhältnis zwischen dem Gewinn und dem eingesetzten Kapital. Der Kapitalertrag ist die Summe von Gewinn und Zinsen, andere Bezeichnungen sind durchschnittlicher Periodengewinn. Bei der Investitionsrechnung ist das eingesetzte Kapital gleich den Anschaffungskosten bzw. den Investitionskosten. Es wird auch gebundenes Kapital oder durchschnittlicher Kapitaleinsatz genannt.

$$\text{Kapitalertrag} = \text{Gewinn} + \text{Zinsen} = 11.189\text{€} \quad (5.51)$$

$$\text{gebundenes Kapital} = \frac{AK + L}{2} = 189.615\text{€} \quad (5.52)$$

$$\text{Rentabilität} = \frac{\text{Kapitalertrag}}{\text{gebundenes Kapital}} \cdot 100 = 5,9 \quad (5.53)$$

Vereinfacht man den Kapitalertrag zum Gewinn, und erweitert um den Umsatz, kann die Rentabilität auch folgendermaßen dargestellt werden:

$$\text{Rentabilität} = \frac{\text{Gewinn}}{\text{Umsatz}} \cdot \frac{\text{Umsatz}}{\text{gebundenes Kapital}} \cdot 100 \quad (5.54)$$

Dabei entspricht der erste Bruch der Umsatzrentabilität, also wieviel Gewinn pro Umsatz gemacht wird, und der zweite Bruch der Umschlagshäufigkeit, wieviel Umsatz pro eingesetztes Kapital gemacht wird. Oder anders formuliert wieviel Prozent der Investition ins Unternehmen zurückfließen. Eine Umschlagshäufigkeit von 0,5 bedeutet demnach, dass nur 50 % der Investitionskosten zurückgeflossen sind. [32]

### Dynamische Investitionsrechnung

Im Gegensatz zur statischen betrachtet die dynamische Investitionsrechnung (Mehrperiodenverfahren) alle Perioden, also die gesamte Laufzeit, die für eine Investition relevant ist. Außerdem werden die Ein- und Auszahlungen zeitgenau verzinst. Dabei gibt

es zwei Arten: Die Aufzinsung berechnet den zukünftigen Wert eines in der Gegenwart vorhandenen Kapitals oder einer Zahlung. Die Abzinsung berechnet den gegenwärtigen Wert von zukünftigem Kapital oder Zahlungen. [7] [32]

Drei Begriffe, der Barwert (auch Gegenwartswert oder Kapitalwert), Endwert und Annuität (Jahreswert) sollen dazu noch eingeführt werden [32]:

Tabelle 5.4: Finanzwirtschaftliche Begriffe [32]

Finanzwirtschaftliche Begriffe	Bedeutung
Barwert / Kapitalwert	Ein- oder mehrmalige Zahlungen werden auf den Gegenwartswert abgezinst.
Endwert	Ein- oder mehrmalige Zahlungen werden mit Zins und Zinseszins aufgezinst.
Annuität	Die regelmäßigen konstanten Jahresbeiträge dienen zur Bezahlung des Zinses und der Tilgung einer Schuld.

Der Barwert der Investition wird mit dem Barwert der Einnahmen verglichen. Ist der Barwert der Einnahmen größer, ist die Investition wirtschaftlich. Diese Methode ist aufwendiger, unter anderem wegen der Beschaffung der Daten über mehrere Rechnungsperioden. [7] [32]

Zu den dynamischen Investitionsrechenverfahren zählen u.a. [7]:

- Kapitalwertmethode
- Annuitätenmethode
- Interne Zinsfußmethode
- Dynamische Amortisationsrechnung

### Kapitalwertmethode

In der Investitionsrechnung liegen Zahlungsströme zu unterschiedlichen Zeitpunkten vor. Um die Ein- und Auszahlungen an verschiedenen Zeitpunkten zu koordinieren, werden deren Barwerte berechnet. Die Summe der Barwerte entspricht dann dem Kapitalwert. Die allgemeine Gleichung für den Kapitalwert  $K_0$  lautet:

$$K_0 = \sum_{t=0}^n (e - a) \cdot q^{-t} \quad (5.55)$$

Anders ausgedrückt:

$$K_0 = \frac{e_1 - a_1}{q} + \frac{e_2 - a_2}{q^2} + \frac{e_3 - a_3}{q^3} + \frac{L}{q^n} - a_0 \quad (5.56)$$

$$K_0 = -a_0 + (e - a) \cdot \frac{q^n - 1}{(q - 1) \cdot q^n} \quad (5.57)$$

$K_0$ : Kapitalwert

e: Einnahmen in den Nutzungsjahren, (jährliche Einzahlungen)

a: Ausgaben in den Nutzungsjahren, (jährliche Auszahlungen) (fixe und variable Kosten)

$a_0$ : Anschaffungskosten, Investitionskosten

L: Liquidationserlös, Restwert

n: Nutzungsdauer, n = 10 Jahre

p: Zinssatz, p = 5 %

q: Aufzinsungsfaktor, q = 1 + p/100 = 1,05

Die Ausgaben beinhalten die gesamten Betriebsausgaben, also z. B. die Materialkosten und die Löhne für Instandhaltung und Reparaturen. Zu den Einnahmen wurden die prognostizierten Umsatzerlöse bereits dazugerechnet.

Wie aus der Gleichung 5.57 zu entnehmen, steigt der Kapitalwert bei sinkenden Zinssätzen und umgekehrt sinkt er bei steigenden Zinssätzen. Ist der Kapitalwert positiv, so hat die Investition ihre eigenen Kosten gedeckt und einen Gewinn, der dem positiven Kapitalwert entspricht, erwirtschaftet. In Tabelle 5.5 sind die Möglichkeiten des Kapitalwert angeführt.

Tabelle 5.5: Möglichkeiten des Kapitalwertes [32]

Kapitalwert	Bedeutung
Kapitalwert positiv ( $K_0 > 0$ )	die Investition ist vorteilhaft, sie erwirtschaftet nicht nur die Kosten der Investition einschließlich der Kapitalverzinsung, sondern auch einen zusätzlichen Investitionsgewinn
Kapitalwert null ( $K_0 = 0$ )	die Investition erwirtschaftet gerade die Kosten der Investition einschließlich der Kapitalverzinsung
Kapitalwert negativ ( $K_0 < 0$ )	die Investition ist unvorteilhaft, sie erwirtschaftet nicht die Kosten der Investition einschließlich der Kapitalverzinsung. Es entsteht ein Investitionsverlust

Zum Zweck der Berechnung der Anlage wird weiters mit einem Kapitalwert von null gerechnet um die mindestens notwendigen Gesamteinnahmen kalkulieren zu können.

### Interne Zinsfußmethode

Der interne Zinsfuß ist der Zinssatz, mit dem Kapitalströme einer Investition verzinst werden. Vor Abzug der Zinszahlungen entspricht er damit der Effektivrendite der Investition. Der interne Zinsfuß berechnet sich in der Finanzmathematik aus dem Zinssatz bei dem der Kapitalwert gleich null ist. Dafür wird der Zinsfaktor  $q$  solange variiert, bis die Bedingung  $K_0 = 0$  erfüllt wird. Bei einer profitablen Investition ist der interne Zinsfuß größer oder mindestens gleich groß wie der kalkulatorische Zins. Also je größer der interne Zinsfuß umso besser ist die Investition. [32]

### Annuitätenmethode

In der Annuitätenmethode werden die Annuitäten der Investition betrachtet. Sie ist eine abgewandelte Form der Kapitalwertmethode. Annuitäten sind regelmäßige, konstante Jahreszahlungen (Differenz aus Ein- und Auszahlungen) für den Investitionszeitraum, die mithilfe der Zinseszinsrechnung ermittelt werden. Eine Investition ist vorteilhaft, wenn die Annuität größer als null ist und wenn die durchschnittlichen jährlichen Einzahlungen mindestens so groß sind wie die Auszahlungen. Die beste Investition ist demnach die mit der größten Annuität. [32]

$$\text{Annuitätenfaktor} = \frac{q^n(q-1)}{q^n-1} \quad (5.58)$$

Der Annuitätenfaktor wird manchmal auch als Kapitalwiedergewinnungsfaktor bezeichnet.

$$\text{Annuität} = \text{Kapitalwert} \cdot \text{Annuitätenfaktor} \quad (5.59)$$

Die Annuität ergibt folglich auch null, da sie vom Kapitalwert abhängt, der zuvor null gesetzt wurde.

### Dynamische Amortisationsrechnung

Zur Berechnung der Amortisationszeit wird die Gleichung 5.57 null gesetzt und nach der Zeit  $n$  umgeformt. Dieser Wert entspricht dann der Amortisationszeit.

$$n = \frac{\log\left(\frac{1}{1-\left(\frac{A}{e-a}\right)(q-1)}\right)}{\log(q)} \quad (5.60)$$

## **Auswertung**

### **Allgemeines**

Die Investitionsrechnung kann helfen bei mehreren Investitionsalternativen die vorteilhaftere auszusuchen. Werden die herangezogenen Methoden betrachtet, müssen grundsätzlich nicht alle auf das selbe Resultat kommen. Es kann vorkommen, dass manche zum Ergebnis kommen die Investition wäre nicht lohnenswert. Es muss aber auch die zukünftige Entwicklung berücksichtigt werden. Es kann sein, dass einige Investitionen im ersten Moment in den Rechnungsmethoden nicht profitabel erscheinen, aber in zukünftiger Sicht durchaus wertvoll erscheinen. Somit sollten diese Verfahren nicht als fixen Weg sondern eher als Hinweise interpretiert werden.

Der Einspeichervorgang funktioniert so, dass der Überschussstrom in Wasserstoff umgewandelt und dann in einem Metallhydridspeicher zwischengespeichert wird. Anschließend wird er bei geringem Produktionsangebot bzw. Bedarfsüberschuss wieder rückverstromt, um einen gleichmäßigen Output zu generieren. Es wird weiters angenommen, dass der produzierte Wasserstoff vorrangig zur Rückverstromung eingesetzt wird.

### **Betrachtete Windkraftanlage**

Die potentiell erreichbare Strommenge ist abhängig von dem Windangebot am Standort. Für Österreich sind wie am Anfang dieses Kapitels erwähnt Werte um die 2000 Volllaststunden im Jahr realistisch. Damit folgt für eine Anlage mit 1 MW eine Energiemenge von 2000 MWh. Geht man von einem Überschuss von 20 % aus, ergibt das 400 MWh Überschussenergie. Zusätzlich müssen noch die Wirkungsgrade für die Elektrolyse mit 80 % und der Brennstoffzelle mit 50 % berücksichtigt werden, woraus sich für diese Anlage 160 MWh ergeben.

### **Kalkulation**

Bei der statischen Investitionsrechnung wurden die Gesamtkosten, der Gewinn, die Rentabilität und die Amortisationsdauer berechnet. Diese Werte repräsentieren unabhängige Ergebnisse, die hilfreich zur Investitionsentscheidung sein können. Bei der dynamischen Investitionsrechnung werden normalerweise der Kapitalwert, die Annuität, der interne Zinsfuß und die dynamische Amortisationsdauer berechnet.

Üblicherweise wird ein Umsatz geschätzt und mit diesem dann mithilfe von den dynamischen Kennzahlen die Wirtschaftlichkeit der Investition bewertet. In diesem Fall ist die

Herangehensweise jedoch umgekehrt. Anstatt einen Umsatz zu schätzen, wird ein Strompreis (und somit ein Umsatz) berechnet, ab dem die Investition gerade wirtschaftlich ist.

Das lässt sich realisieren mithilfe des Kapitalwerts, welcher eben dann positiv ist, wenn die Investition wirtschaftlich ist. Der Kapitalwert wird mit dem Strompreis verknüpft unter der Bedingung einen Strompreis zu finden, bei dem der Kapitalwert null ist.

Der Kapitalwert an sich ist abhängig von der Investitionsdauer, dem Kalkulationszinssatz und den Einnahmen und Ausgaben, welche wiederum von dem Jahresumsatz abhängen. Zusammengefasst ergibt das schließlich einen Zusammenhang zwischen dem Jahresumsatz und dem Strompreis, der für die Kalkulation ausgenutzt wird.

In der Berechnung steigt der Jahresumsatz von einem Anfangswert mit einer bestimmten Schrittweite bis zum maximal eingespeisten Wert an. Dabei werden für jeden Jahresumsatz gleichzeitig der Strompreis und die Betriebsstunden kalkuliert, für die der Kapitalwert null ist. Für jeden Jahresumsatz ergibt sich ein neuer Strompreis und natürlich auch neue Betriebsstunden. Aus den Betriebsstunden wird dann zusätzlich die Auslastung berechnet, bezogen auf die maximalen Arbeitsstunden.

Außerdem werden auch die Investitions-, Wartungs-, Personal-, Speichermaterial-, Betriebs-, Heiz- und Transportkosten für jeden Jahresumsatz durchkalkuliert. Diese Daten werden später für die Auswertung und die Darstellung der Energiepreiszusammensetzung benötigt.

Die Berechnung ist beendet, wenn der maximale Jahresumsatz erreicht ist und der entgeltige Strompreis abgelesen werden kann. Ab diesem Strompreis wird der Kapitalwert positiv und die Investition somit wirtschaftlich. Das Ergebnis für den kalkulierten Strompreis für einen Jahresumsatz von 160 MWh beträgt rund 1.100 €/MWh.

Der Einspeisetarif für die Abnahme elektrischer Energie aus Windkraftanlagen beträgt gemäß Ökostrom-Einspeisetarifverordnung 2016: 9,04 Cent/kWh Windstrom [9]. Dieser Wert ergibt umgerechnet 90 €/MWh.

Der berechnete Strompreis entspricht demnach dem mehr als 10-fachen Wert des derzeitigen Preises und ist somit nicht wirtschaftlich.

Bei der Betrachtung von nur einer Windkraftanlage mit einer Speichermenge von 320 MWh im Jahr ergibt sich ein sehr hoher Strompreis von 1.100 €. Dabei wird jedoch nicht das ganze Potential der Speicheranlage ausgenutzt. Der Metallhydridspeicher hat eine Speicherkapazität von 5 MWh und kann mit einer Ladung Metallhydrid 500 Zyklen lang auskommen. Bei Steigerung der einzuspeichernden Energiemenge, entweder durch eine Vergrößerung der Anzahl oder der Leistung der betrachteten Windturbinen, nimmt der Strompreis ab. Werden beispielsweise 5 Windanlagen mit je 3 MW Leistung betrachtet,

ergibt sich gemäß der Berechnung in Kapitel 5.2 ein Überschussstrom von 4800 MWh. Daraus folgt ein Strompreis von 280 €/MWh, was bereits wesentlich realistischer ist.

Im Hinblick auf die derzeitige Entwicklung von Wasserstoffautos soll noch die Möglichkeit erwähnt werden, diese Versuchsanordnung in einer Wasserstofftankstelle zu integrieren. Der Überschussstrom kann wie bereits in Kapitel 5.2 erwähnt in Wasserstoff umgewandelt, gespeichert und bei Bedarf verdichtet und direkt verkauft werden. Diese Variante stellt für den Wasserstoffproduzenten eine wirtschaftlichere Option dar, als die in dieser Arbeit betrachtete Energiespeicherung, da die Rückverstromung dabei auf das Brennstoffzellenfahrzeug verlagert wird. Die Verluste bleiben erspart und es wird ein höherer Umsatz erzielt bei den selben Kosten.

## Ergebnisse

In der Auswertung wird in 3 Graphen Abbildung 5.4, 5.5 und 5.6 der Marktpreis in Abhängigkeit vom Jahresumsatz, den Betriebsstunden und der Auslastung bei einem Überschussstrom von 4800 MWh angeführt.

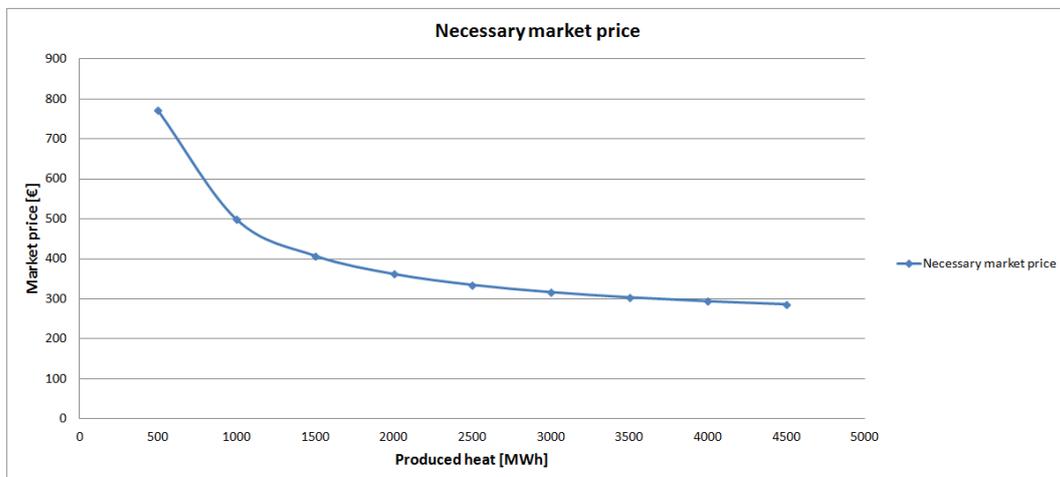


Bild 5.4: Marktpreis in Abhängigkeit von dem Jahresumsatz

Die Zusammensetzung des Energiepreises ist in einem Tortendiagramm in Abbildung 5.7 dargestellt und variiert je nach Jahresumsatz. Die abgebildete Zusammensetzung herrscht bei einem Jahresumsatz von 2400 MWh. Dabei ist zu erkennen, dass fast 53 % Investitionskosten, 28 % Materialkosten, 13 % Betriebskosten, 5 % Personalkosten, 1 % Wartungskosten darstellen. Die Investitionskosten sollten bei einer rentablen Anlage wieder ins Unternehmen zurückfließen. Um das Vorhaben dennoch wirtschaftlicher zu gestalten, wäre der erste Ansatz diese Kosten zu reduzieren. Als nächstes sollten die Materialkosten betrachtet werden. Sie sind nach den Investitionskosten die ausschlaggebenden Kosten.

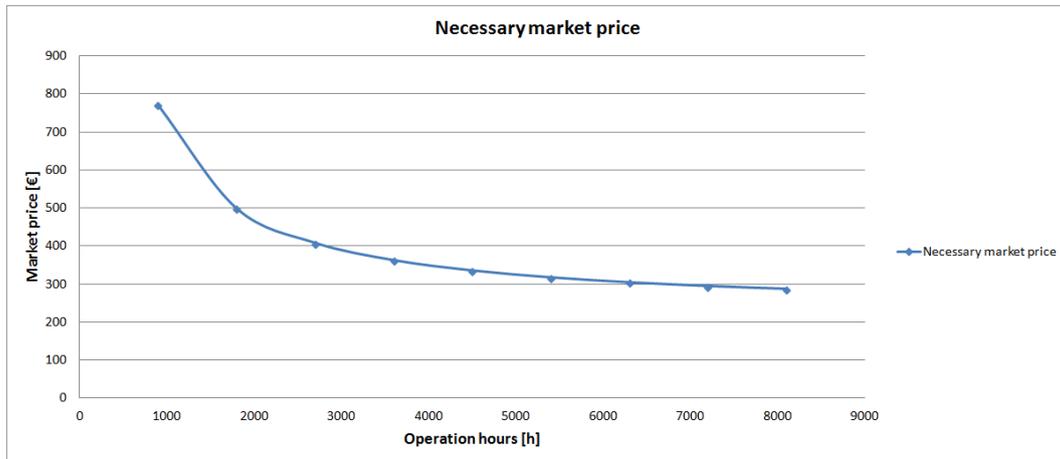


Bild 5.5: Marktpreis in Abhängigkeit von den Betriebsstunden

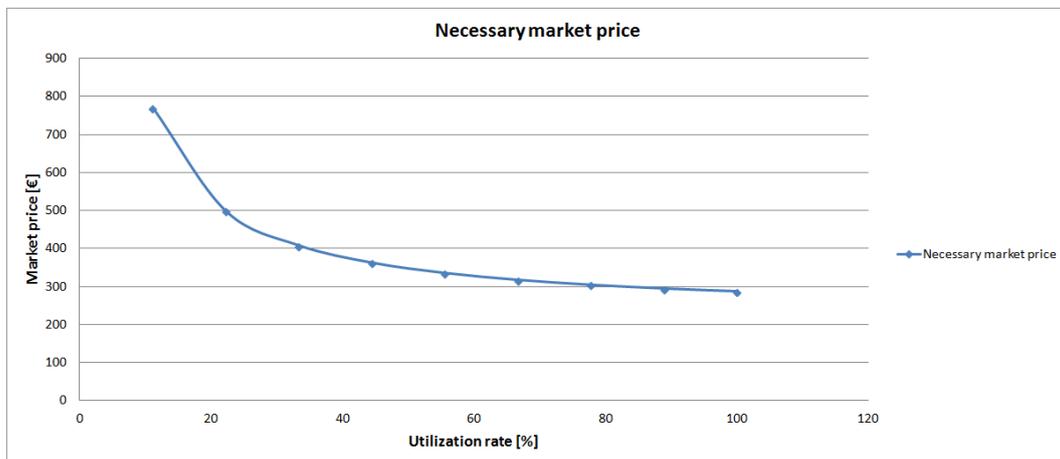


Bild 5.6: Marktpreis in Abhängigkeit von der Auslastung

Die Zyklenzahl trägt einen wesentlichen Beitrag zu den Kosten des Metallhydrids bei, ist sie hoch, kommt der Vorgang länger mit einer Ladung aus. Als nächsten Schritt könnten die Betriebskosten gesenkt werden, indem der Wärmebedarf dadurch gedeckt wird, dass die ohnehin anfallende Abwärme der Metallhydridreaktion genutzt wird. Auf diese Weise könnten die Faktoren optimiert werden, um dadurch einen wirtschaftlich günstigeren Vorgang zu schaffen.

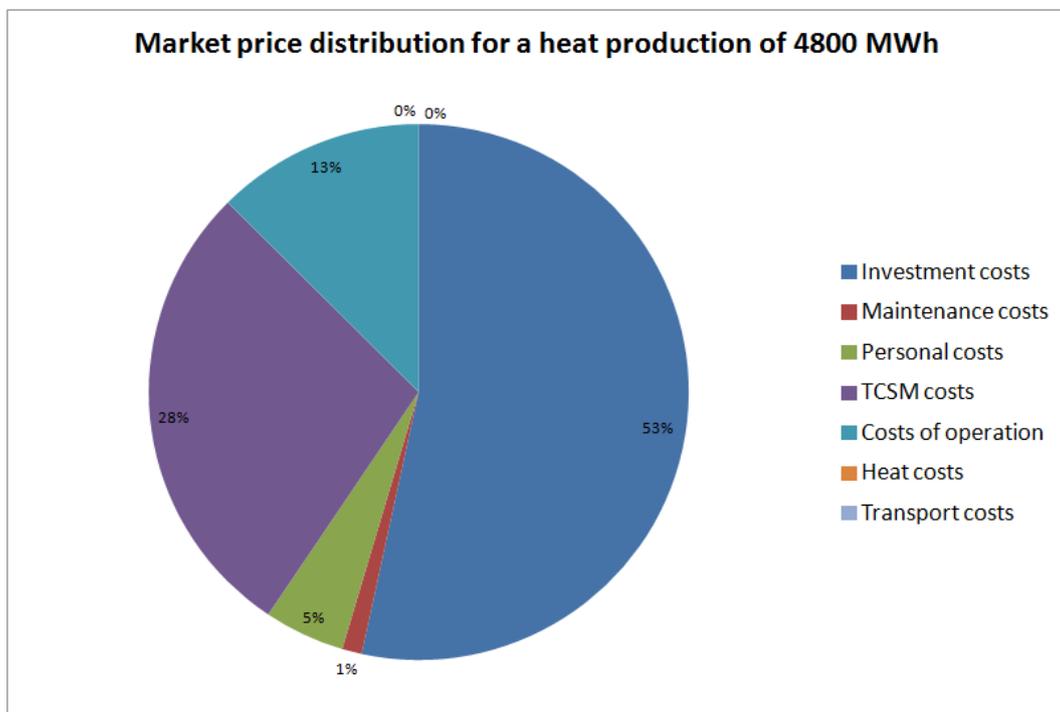


Bild 5.7: Kostenverteilung für einen Jahresumsatz von 4800 MWh

# Kapitel 6

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die verschiedenen Möglichkeiten Wasserstoff in den Energiesektor zu integrieren vorgestellt, die in der vergangenen Zeit an Bedeutung gewonnen haben. Hydrogen Economy und Power-to-Gas sind dabei die beiden Schwerpunkte.

Dabei wurde auf die Speicherung von Wasserstoff genauer eingegangen. Konventionelle Speichermethoden wie die Gas- oder Flüssigspeicherung in Drucktanks stoßen in manchen Bereichen an ihre Grenzen, daher wird auch vermehrt die Speicherung in festen Materialien betrachtet. Dazu wurden Physisorption, Metallhydride und komplexe Hydride behandelt mit dem Fokus auf Metallhydride und deren Speichervorgang, verwendete Materialien und Eigenschaften.

Anschließend wurden die Produktion und der Einsatz von Wasserstoff diskutiert. Dabei wurden die österreichischen Verwendungszwecke identifiziert und einer davon, das Haubenglühen, genauer untersucht. Dabei sollte festgestellt werden was für Auswirkungen es hätte, wenn der verwendete Wasserstoff rückgeführt würde.

Zum Schluss wurde eine Metallhydrid-Speicheranlage ausgelegt und anschließend eine Wirtschaftlichkeitsanalyse mithilfe von Investitionsrechnung durchgeführt. Dabei wurde mittels statischen und dynamischen Methoden beurteilt, ob die Investition vorteilhaft ist. Der Kapitalwert ist besonders relevant für die folgende Berechnung und verknüpft die dynamische Investitionsrechnung mit der Strompreisberechnung. Es wird ein Strompreis kalkuliert bei dem der Kapitalwert null ist, also bei dem die Investition gerade wirtschaftlich wird. Das Ganze ist abhängig vom erzielten Jahresumsatz der Windkraftanlagen. Mit dem anfänglich gewählten Jahresumsatz von einer Windanlage mit 1 MW ergibt sich ein unrealistisch hoher Strompreis. Daher wurde der Jahresumsatz erhöht indem 5 Anlagen mit je 3 MW betrachtet wurden. Daraus ergab sich ein Strompreis von rund 300 €/MWh, was schon wesentlich näher am derzeit geltenden Strompreis von 90 €/MWh

liegt. Dennoch ist der Strompreis in dieser Anordnung noch zu hoch für eine wirtschaftliche Nutzung. Die Möglichkeit den Wasserstoff direkt zu verkaufen ist wirtschaftlicher für den Produzenten, da die Verluste durch die Rückverstromung wegfallen.

# Literaturverzeichnis

- [1] Diesel emission reduction technologies and hydrogen utilization possibilities for public passenger transport vehicles in the municipality of velenje. *Institute for Public-Private Partnership Slovenia, Ukmarjeva 2, 1000 Ljubljana. RCVT, Development Center for Hydrogen Technology, Rete 4, 4220 kofja Loka*, 2012.
- [2] Energiestatus Österreich 2014. *Bundesministerium für Wissenschaft, Forschung und Wirtschaft*, 2015.
- [3] [http://en.wikipedia.org/wiki/History\\_of\\_the\\_battery#Nickel-hydrogen\\_and\\_nickel\\_metal-hydride](http://en.wikipedia.org/wiki/History_of_the_battery#Nickel-hydrogen_and_nickel_metal-hydride). 2015.
- [4] <http://www.energieportal24.de/cms1/wissensportale/brennstoffe/wasserstoff/h2-herstellung/>. 2015.
- [5] [http://www.gfe.com/fileadmin/user\\_upload/pdfs/Produktspezifikationen\\_Alloys/HYDRALLOY\\_C\\_2004732\\_2005169\\_2019929\\_V4.pdf](http://www.gfe.com/fileadmin/user_upload/pdfs/Produktspezifikationen_Alloys/HYDRALLOY_C_2004732_2005169_2019929_V4.pdf) . 2015.
- [6] <http://www.h2hh.de/downloads/hera.pdf>. 2015.
- [7] <http://www.welt-der-bwl.de/dynamische-investitionsrechenverfahren>. 2015.
- [8] <http://www.welt-der-bwl.de/statische-investitionsrechenverfahren>. 2015.
- [9] Ig windkraft. 2015.
- [10] [www.hydrogeit.de/speicherung.htm](http://www.hydrogeit.de/speicherung.htm). 2015.
- [11] A.F. Andresen and A.J. Maeland. *Hydrides for Energy Storage: Proceedings of an International Symposium Held in Geilo, Norway, 14 - 19 August 1977*. Elsevier Science, 1977.
- [12] John Andrews and Bahman Shabani. Where does hydrogen fit in a sustainable energy economy? *Procedia Engineering*, 49:15 – 25, 2012. International Energy Congress 2012.

- [13] Tandis Arani. [http://chemwiki.ucdavis.edu/Inorganic\\_Chemistry/Descriptive\\_Chemistry/Main\\_Group\\_Reactions/Compounds/Hydrides](http://chemwiki.ucdavis.edu/Inorganic_Chemistry/Descriptive_Chemistry/Main_Group_Reactions/Compounds/Hydrides). 2015.
- [14] H. de Coninck M. Loos L. Meyer B. Metz, O. Davidson. Carbon dioxide capture and storage, ipcc. *Cambridge University Press*, 2005.
- [15] Mustafa Balat. Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(15):4013 – 4029, 2008.
- [16] O. Bernauer, J. Töpler, D. Noréus, R. Hempelmann, and D. Richter. Fundamentals and properties of some ti/mn based laves phase hydrides. *International Journal of Hydrogen Energy*, 14(3):187 – 200, 1989.
- [17] Arnold J Bloom. <http://www.eoearth.org/view/article/51cbf0407896bb431f6a0e79/>. 2015.
- [18] J.O'M. Bockris. The origin of ideas on a hydrogen economy and its solution to the decay of the environment. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27(7-8):731 – 740, 2002. Proceedings of the Selected Papers of the Third International Conference on Hydrogen Treatment of Materials, HTM-2001.
- [19] D.P. Broom. *Hydrogen Storage Materials. The Characterisation of their Storage Properties*. 2011.
- [20] H. Buchner. *Energiespeicherung in Metallhydriden*. 1982.
- [21] Ivey D.G. and Northwood D.O. *J. mater sci.* 18(2):321, 1983.
- [22] IfnE. DLR, Fraunhofer IWES. Langfristszenarien und strategien für den ausbau der erneuerbaren energien in deutschland bei berücksichtigung der entwicklung in europa und global. *Expert report for the Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety*, 2012.
- [23] Dipl.-Ing. Udo Dengel Dr.-Ing. Peter Wendt. Hydrogen recycling - a way to improve the efficiency of hph-bell-type annealing furnaces. *Heat Processing*, 2, 2009.
- [24] L. Schlapbach edited by A. Züttel, A. Borgschulte. *Hydrogen as a future energy carrier*. 2008.
- [25] edited by Lennie Klebanoff. *Hydrogen Storage Technology: Materials and Applications*. 2013.

- [26] E. Fischel-Bergmann. *Numerische Ermittlung von Konzentration, Geschwindigkeit, Temperatur und Leistung am Beispiel der Beladung eines Metallhydridspeichers*. 2000.
- [27] G. Friedlmeier and M. Groll. Experimental analysis and modelling of the hydriding kinetics of ni-doped and pure mg. *Journal of Alloys and Compounds*, 253-254(0):550 – 555, 1997.
- [28] Dan Gao, Dongfang Jiang, Pei Liu, Zheng Li, Sangao Hu, and Hong Xu. An integrated energy storage system based on hydrogen storage: Process configuration and case studies with wind power. *Energy*, 66(0):332 – 341, 2014.
- [29] A. Gavriljuk. *Hydrogen Energy for Beginners*. 2014.
- [30] Wenger Engineering GmbH. Simulationsplattform simpl. 2015.
- [31] Jason Graetz. Metastable metal hydrides for hydrogen storage. *Hindawi Publishing Corporation*, pages 1 – 18, 2012.
- [32] Ekbert Hering. Investitions- und wirtschaftlichkeitsrechnung für ingenieure. *Springer Vieweg*, 2014.
- [33] Michael Hirscher. *Handbook of Hydrogen Storage*. 2010.
- [34] [http://www.klimaaktiv.at/erneuerbare/biogas/anwendungen/KWK\\_Stromproduktion.html](http://www.klimaaktiv.at/erneuerbare/biogas/anwendungen/KWK_Stromproduktion.html). Klimaaktiv. 2015.
- [35] J Huot, G Liang, S Boily, A Van Neste, and R Schulz. Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride. *Journal of Alloys and Compounds*, 293-295(0):495 – 500, 1999.
- [36] Mareike Jentsch, Tobias Trost, and Michael Sterner. Optimal use of power-to-gas energy storage systems in an 85renewable energy scenario. *Energy Procedia*, 46:254 – 261, 2014. 8th International Renewable Energy Storage Conference and Exhibition (IRES 2013).
- [37] Chandima Gomes Kaveh Mazloomi. Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(5):3024 – 3033, 2012.
- [38] Motz H. Leung WB, March NH. Primitive phase diagram for hydrogen. *Physics Letters*, 56A(6):425–426, 1976.
- [39] Von Ardenne M. Effekte der Physik. *Verlag Harry*, pages 712–5, 1990.

- [40] H. Steinmüller M. Koppe M. Lehner, R. Tichler. *Power-to-Gas: Technology and Business Models*. 2014.
- [41] Andrea Mazzucco, Martin Dornheim, Michael Sloth, Torben R. Jensen, Jens Oluf Jensen, and Masoud Rokni. Bed geometries, fueling strategies and optimization of heat exchanger designs in metal hydride storage systems for automotive applications: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(30):17054 – 17074, 2014.
- [42] S. Mellouli, F. Askri, H. Dhaou, A. Jemni, and S. Ben Nasrallah. Numerical simulation of heat and mass transfer in metal hydride hydrogen storage tanks for fuel cell vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(4):1693 – 1705, 2010.
- [43] Julia Michaelis, Julian Junker, and Martin Wietschel. Eine bewertung der regelenergievermarktung im power-to-gas-konzept. *Zeitschrift für Energiewirtschaft*, 37(3):161–175, 2013.
- [44] M. Moghimi, M.-H. Saraee, and A. Bagheri. Modeling of batch annealing process using data mining techniques for cold rolled steel sheets. pages 277–281, April 2011.
- [45] E. Morawietz. Nachschub für die brennstoffzelle. *Automobil Industrie*, 1(0):28–30, 1998.
- [46] D. Mori and K. Hirose. Recent challenges of hydrogen storage technologies for fuel cell vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(10):4569 – 4574, 2009. 2nd World Hydrogen Technologies Convention 2nd World Hydrogen Technologies Convention.
- [47] M. Müllner. Wasserstoff- und wärmespeicherung in metallhydriden. 2014.
- [48] Gerda Reiter and Johannes Lindorfer. Evaluating co2 sources for power-to-gas applications - a case study for austria. *Journal of CO2 Utilization*, 10:40 – 49, 2015.
- [49] H Reule, M Hirscher, A Weißhardt, and H Kronmüller. Hydrogen desorption properties of mechanically alloyed mgh2 composite materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 305(1-2):246 – 252, 2000.
- [50] Ahmad Saboonchi, Saeid Hassanpour, and Shahram Abbasi. New heating schedule in hydrogen annealing furnace based on process simulation for less energy consumption. *Energy Conversion and Management*, 49(11):3211 – 3216, 2008. Special Issue 3rd International Conference on Thermal Engineering: Theory and Applications.

- [51] Billur Sakintuna, Farida Lamari-Darkrim, and Michael Hirscher. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(9):1121 – 1140, 2007.
- [52] Grilc V. Lampic G. Gajzer M. Mesl M. Koplán F. Sekavcnik M., Mori M. slovenias transition to the hydrogen economy (spev), final report of “slovenia’s competitiveness 2006-2013”target research project, faculty of mechanical engineering, ljubljana. 2008.
- [53] 2013 Status of Compliance. [http://www.emissionshandelsregister.at/company/compliance\\_status/](http://www.emissionshandelsregister.at/company/compliance_status/). 2015.
- [54] Ullmann. *Chemical Plant Design and Construction*. 2010.
- [55] Technischer Überwachungs-Verein Rheinland. Projektbegleitung Kraftfahrzeuge und Strassenverkehr. *Alternative Energy Sources for Road Transport - Hydrogen Drive Test: This Report was Prepared by Contractual Partners of the Federal Ministry for Research and Technology in the Priority Project Alternative Energy Sources for Road Transport“ as Final Documentation for the Project Section „Hydrogen Technology“*. Verlag TÜV Rheinland, 1990.
- [56] M. Graf W. Boltz. Ökostrombericht 2014 (green electricity report austria), with information from the stromnachweisdatenbank (database for electricity certificates) of the e-control austria. *Cambridge University Press*, 2014.
- [57] David Wenger. Metallhydridspeicher zur wasserstoffversorgung und kühlung von brennstoffzellenfahrzeugen. 2008.
- [58] Wiberg E. Holleman A. F. Wiberg, N. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 1995.
- [59] F.S. Yang, G.X. Wang, Z.X. Zhang, X.Y. Meng, and V. Rudolph. Design of the metal hydride reactors - a review on the key technical issues. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(8):3832 – 3840, 2010.
- [60] A. Zaluska, L. Zaluski, and J.O. Ström-Olsen. Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of mg and mg<sub>2</sub>ni. *Journal of Alloys and Compounds*, 289(1-2):197 – 206, 1999.
- [61] A Zaluska, L Zaluski, and J.O Strömolsen. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage. *Journal of Alloys and Compounds*, 288(1-2):217 – 225, 1999.
- [62] Li Zhou. Progress and problems in hydrogen storage methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9(4):395 – 408, 2005.